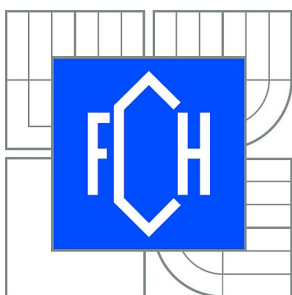


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KRÁTKOVLÁKNOVÉ KOMPOZITY PRO STOMATOLOGICKÉ APLIKACE

SHORT FIBER REINFORCED COMPOSITES IN DENTAL APPLICATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. DOROTA MATYSOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR POLÁČEK, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0773/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Dorota Matysová	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Poláček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Krátkovláknové kompozity pro stomatologické aplikace

Zadání diplomové práce:

Literární rešerše na téma dentální vláknové kompozity, jejich vlastnosti, složení, struktura a příprava.

Experimentální práce týkající se přípravy krátkovláknových kompozitů s různým složením výztuže (polymerní vlákna a částicové plnivo).

Příprava vzorků pro mechanické testy a strukturní analýzu.

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Dorota Matysová
Student(ka)

Ing. Petr Poláček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Táto diplomová práca sa zaoberá štúdiom krátkovláknových kompozitov pre stomatologické aplikácie. Do matrice na báze dimetakrylátov bolo pridané časticové bárnaté plnivo, krátke polyakrylonitrylové vlákna alebo krátke sklenené vlákna a bol skúmaný ich vplyv na vlastnosti kompozitného materiálu.

Použitými metódami na charakterizáciu kompozitných materiálov boli termogravimetrická analýza (TGA), diferenčná kompenzačná fotokalorimetria (DPC), dynamicko-mechanická analýza (DMA), ohybová skúška v trojbodovom usporiadaní, rastrovacia elektrónová mikroskopia (SEM) a konfokálna laserová mikroskopia (CLSM).

Vytvrdzovanie matrice bolo charakterizované teplom polymerácie, stupňom konverzie a polymeračnou rýchlosťou. U testovaných vzoriek boli zistené teplota skelného prechodu, dynamický modul pri teplotách 35 °C a 100 °C, modul pružnosti, pevnosť, kritická hodnota faktoru intenzity napätia, kritická hodnota rýchlosti uvoľňovania energie a bola sledovaná morfológia lomových plôch.

Abstract

This diploma thesis deals with short-fibre reinforced composites for dental applications. Particulate barium filler, short polyacrylonitrile fibres or short glass fibres were added to the dimethacrylate matrix to study their effect on the composite material properties.

Methods used for this study were thermogravimetric analysis (TGA), differential compensation photocalorimetry (DPC), dynamic mechanical analysis (DMA), three point bending, scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM).

The matrix curing was defined by heat of polymerisation, degree of conversion and polymerisation rate. Composite materials were characterized by the glass transition temperature, storage moduli at 35 °C and 100 °C, elastic modulus, strength, the critical value of stress intensity factor and the critical value of energy release rate. Fracture surface investigation is also included in this thesis.

Kľúčové slová

kompozitný materiál, krátke vlákna, dentálne materiály, lomová húževnatosť

Keywords

composite material, short fibers, dental materials, fracture toughness

MATYSOVÁ, D. *Krátkovláknové kompozity pro stomatologické aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Poláček, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že som túto diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som úplne a správne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Dorota Matysová

Pod'akovanie

Rada by som poďakovala vedúcemu práce Ing. Petrovi Poláčkovi, PhD. za cenné rady a pomoc pri práci. Za podporu počas celej doby štúdia chcem poďakovať mojej rodine a Ing. Michalovi Kaňokovi.

Taktiež by som chcela poďakovať projektu VaVpI Centrum Materiálového Výskumu na FCH VUT v Brně, registračné číslo CZ.1.05/2.1.00/01.0012 za pomoc pri realizácii práce.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Teoretická časť	7
2.1	Kompozitný materiál	7
2.1.1	Krátkovláknové kompozity	7
2.1.2	Hybridné časticovo – vláknové kompozity	8
2.2	Dentálne materiály	9
2.2.1	Monoméry	11
2.2.2	Plnivo	13
2.2.3	Vlákná	14
2.2.4	Väzbové činidlá	17
2.2.5	Špeciálne aditíva	20
2.3	Lomová mechanika	20
3	Experimentálna časť	23
3.1	Materiály	23
3.2	Príprava vzoriek	23
3.2.1	Príprava matrice	23
3.2.2	Silanizácia sklenených vlákien	23
3.2.3	Príprava kompozitného materiálu	24
3.3	Experimentálne metódy	25
3.3.1	Termogravimetrická analýza (TGA)	25
3.3.2	Diferenčná kompenzačná fotokalorimetria	25
3.3.3	Ohybové skúšky	26
3.3.4	Konfokálna laserová mikroskopia	26
3.3.5	Stanovenie lomovej húževnatosti	26
3.3.6	Rastrovací elektrónová mikroskopia	27
3.3.7	Dynamicko mechanická analýza	27
4	Výsledky a diskusia	28
4.1	Termogravimetrická analýza	28
4.2	Charakteristika vytvrdzovania matrice	29
4.2.1	Vplyv plniva na charakter vytvrdzovania matrice	29
4.2.2	Charakteristiky dovytvrdzovania matrice	31
4.3	Meranie mechanických vlastností	33
4.3.1	Modul pružnosti, pevnosť v ohybe a ťažnosť	33
4.3.2	Lomová húževnosť	35
4.4	Morfológia lomových plôch	39
4.5	Viskoelastické vlastnosti	46
5	Záver	49
6	Literatúra	50
7	Zoznam symbolov a skratiek	54
8	Prílohy	56
8.1	EDS analýza lomovej plochy	56

1 ÚVOD

S nástupom kompozitných materiálov a s ich aplikáciami v mnohých odvetviach vystúpila pre výskumníkov zaoberajúcich sa dentálnymi náhradami do popredia otázka ich použitia v stomatológii.

Tradičné dentálne materiály majú popri dobrých vlastnostiach aj veľké množstvo nevýhod. Kovové zliatiny používané na tvorbu koruniek a fixných protéz sú pevné a rigidné, avšak neestetické. Okrem toho môžu v ústnej dutine korodovať a vyvolávať u pacientov alergické reakcie. Ďalším z tradičných materiálov je keramika, ktorá sice vykazuje dobré optické vlastnosti, ale je krehká a má sklon strácať štruktúrnu integritu. Vláknami vystužené kompozity (FRC) majú potenciál eliminovať vyššie zmienené problémy. Majú dobré mechanické vlastnosti, výborný pomer pevnosti k hustote, nekorodujú, sú priesvitné a je pomerne jednoduché ich opraviť.

Stomatológovia pracujú s kompozitmi takmer pri všetkých úkonoch. Na opravu zubných defektov alebo na povrchovú vrstvu zubov či protéz sa používajú časticové kompozity, v ktorých je polymérna matrica vystužená časticami skla alebo kremeňa. V prípade FRC je snaha o využitie ich vysokej pevnosti pri nízkej hmotnosti. Najčastejšie aplikácie sú nosné časti koruniek, predné a zadné fixné protézy, zubné náhrady a parodontálne dlahy [1].

Táto diplomová práca sa zaoberá kompozitmi na báze dimetakrylátov vystužených krátkymi vláknami, časticovým plnivom a ich kombináciami, s prihliadnutím na stomatologické aplikácie.

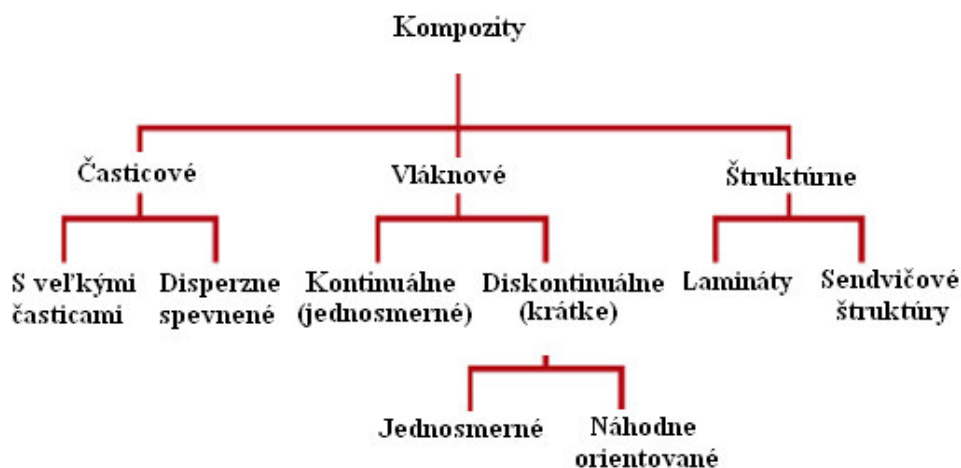
2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Kompozitný materiál

Kompozitný materiál je materiálový systém pozostávajúci z dvoch alebo viacerých materiálov, ktoré sa líšia v chemických a fyzikálnych vlastnostiach, a sú navzájom nerozpustné [2]. Jednotlivé zložky si ponechávajú svoje charakteristiky, ale do materiálu sú vložené tak, aby sa uplatnili ich prednosti a potlačili nedostatky, čím dôjde k zlepšeniu celkových vlastností (tzv. synergický efekt) [3].

Kompozity pozostávajú z kontinuálnej (matrice) a diskontinuálnej zložky (výstuž). Matrice zabezpečuje integritu štruktúry a prenos napätia, zatiaľ čo vystužujúca fáza prispieva k zlepšeniu mechanických a tribologických vlastností systému [2, 4]. Nie každý viacfázový materiál môže byť klasifikovaný ako kompozit. Nie je možné považovať zaň plast obsahujúci farbivá alebo častice húževnatejšieho polyméru. Taktiež tu nie je možné zaradiť zliatiny, v ktorých pri ich ochladzovaní dochádza k vylučovaniu rôznych fáz. Ďalšou dôležitou súčasťou kompozitného materiálu je fázové rozhranie medzi matricou a výstužou, ktoré hrá dôležitú úlohu pri efektívnej distribúcii napätia [2].

Kompozity môžu byť klasifikované z viacerých hľadísk, ako sú materiál matrice, materiál výstuže alebo geometrický tvar výstuže. Jedno z možných rozdelení je na *Obrázku 1*.

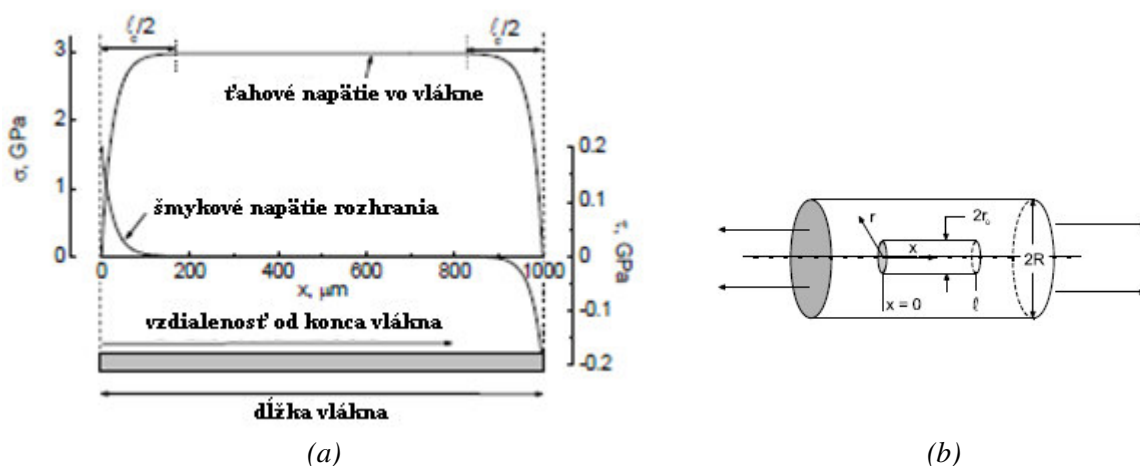


Obrázok 1: Schéma jedného z možných rozdelení kompozitov [5].

2.1.1 Krátkovláknové kompozity

Krátkovláknové kompozity s polymérnou matricou ponúkajú výborné mechanické vlastnosti v kombinácii s pomerne jednoduchým spracovaním. Vo väčšine prípadov je orientácia vlákien náhodná. Stupeň anizotropie je teda menší ako v prípade dlhovláknových kompozitov. Poskytujú široký priestor pre tailoring kombinovaním rôznych štruktúrnych premenných, ako sú typ, orientácia, aspektný pomer, uniformita disperzie vlákien a ich adhézia k matrici [6].

Princíp vystuženia matrice vláknami sa v literatúre popisuje modelom, v ktorom je cylindrické vlákno umiestnené v polymérnom valci (*Obrázok 2b*). *Obrázok 2a* popisuje rozloženie napätí vo vlákne na základe cylindrického modelu. Ťahové napätie vo vlákne rastie od jeho konca smerom do stredu. Šmykové napätie dosahuje najväčšiu hodnotu na koncoch vlákna, odkiaľ smerom do stredu vlákna klesá [7].



Obrázok 2: Distribúcia napätia vo vlákne (a), cylindrický model vlákna v matrici (b) [7].

Pred dosiahnutím medze klzu v šmyku matrice dochádza v oblasti najväčšieho šmykového namáhania k preklzu. Preklz umožňuje prenos menších síl, ktoré odpovedajú veľkosti trenia medzi vláknom a matricou. Počiatočný preklz s rastúcim pôsobiacim namáhaním postupne prechádza až k vytiahnutiu vlákna určitej dĺžky z matrice. Čím menšia je schopnosť matrice preniesť namáhanie do vlákna, tým dlhšie vlákno je potrebné na využitie jeho pevnosti. Minimálna dĺžka vlákna potrebná pre jeho plné využitie sa nazýva kritická dĺžka vlákna l_c a platí pre ňu vzťah:

$$l_c = \frac{\sigma_{fi} d}{\tau_p \cdot 2}, \quad (1)$$

kde d je priemer vlákna, σ_{fi} ťahové napätie vo vlákne a τ_p je šmyková pevnosť rozhrania.

Kritická dĺžka závisí na kvalite adhézie. Najjednoduchší spôsob ako stanoviť l_c spočíva v meraní dĺžok vlákien vytiahnutých z povrchu lomovej plochy vzorky namáhanej ťahom. V prípade nadkritickej dĺžky dochádza k čistému lomu vlákna alebo k lomu v kombinácii s vytiahnutím [8].

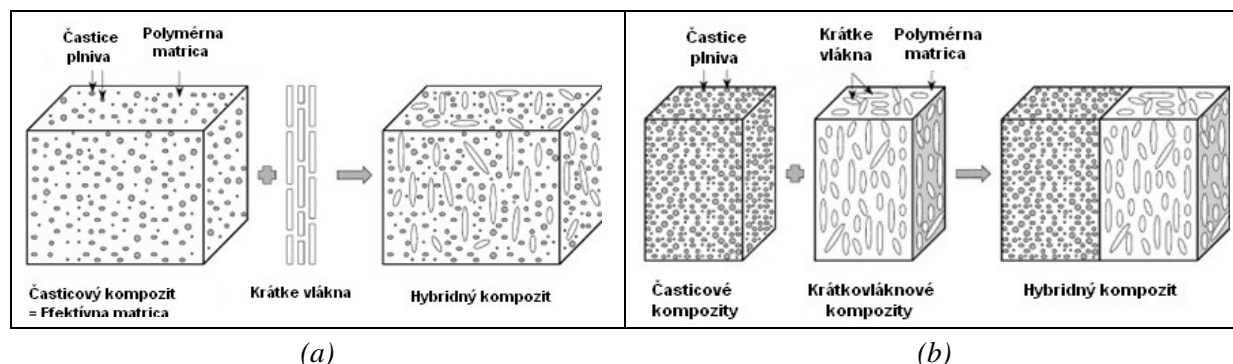
2.1.2 Hybridné časticovo – vláknové kompozity

Kombinácia krátkych vlákien a anorganického plniva ako výstuže matrice prináša so sebou rad zlepšení. Predovšetkým redukcii mechanickej anizotropie nahradením vlákennej výstuže s vysokým aspektným pomerom časticovým (vápenec) alebo lamelárnym (sľuda, mastenec) plnivom. S tým súvisí aj využitie možného synergického efektu medzi rôznymi typmi výstuže. Ďalšou výhodou je možnosť meniť fyzikálne a mechanické vlastnosti výsledného kompozitu zmenou obsahu jednotlivých plnív. A v neposlednom rade je to aj zníženie nákladov nahradením drahších vlákien lacnejším časticovým plnivom [9].

Na predikovanie vlastností hybridných kompozitov sa používajú dva prístupy, a to zmiešavacie pravidlo (RoM) a prístup analógie s laminátom (LAA).

Zmiešavacie pravidlo je založené na predpoklade, že plnivá sú do matrice vložené oddelene. Vznikajú tak dva typy kompozitu: časticový a vláknový, pričom interakcie medzi časticami a vláknami sa nepredpokladajú.

Prístup analógie s laminátom považuje časticový kompozit za akúsi novú „efektívnu maticu“, ktorá je vyplnená vláknami. Zahŕňa teda interakcie medzi časticami a vláknami, pri ktorých častice v dôsledku ich vysokého modulu pružnosti výrazne ovplyvňujú prenos napätia z matrice do krátkeho vlákna.



Obrázok 3: Prístupy LAA (a) a RoM (b) [10].

Fu a kol. porovnával reálne výsledky modulu pružnosti s teoretickými výpočtami podľa modelov RoM a LAA. Z porovania vyšiel lepšie prístup LAA, ktorý lepšie korešpondoval s experimentálnymi dátami, na rozdiel od RoM, ktorý predpovedal nižšie hodnoty. Pozitívny hybridný efekt je výraznejší v prípade, že rastie objemový zlomok a modul pružnosti vlákien a klesá ich dĺžka [10].

Hybridné kompozity študovala aj *Morelli a kol.*, ktorej cieľom bolo stanoviť vplyv sklenených vlákien a mastenca na modul pružnosti a pevnosť polypropylénu. Experiment potvrdil ich vyššie hodnoty ako boli odvodené zo zmiešavacieho pravidla [9].

2.2 Dentálne materiály

Funkciou dentálnych materiálov je náhrada alebo úprava zubnej štruktúry. Hlavnou výzvou pre zubné lekárstvo je vývoj materiálov, ktoré sú biokompatibilné, dokážu sa permanentne viazať so štruktúrou zubu alebo kosťou a ich vzhľad je podobný prirodzenému vzhľadu zubu a ďalších viditeľných tkanív. Okrem toho musia byť schopné znášať náročné podmienky v ústnej dutine. Okrem vzhľadu sú dôležité aj vlastnosti materiálu, ktoré by mali byť podobné vlastnostiam dentínu, enamelu a ďalších tkanív tvoriacich zub.

Historicky bolo používané široké spektrum materiálov ako živočíšne zuby, kosti, slonovina až po súčasné štyri základné typy materiálov, ktorými sú keramika, kovy, polyméry a kompozity. Ani jedna skupina materiálov nespĺňa všetky nároky kladené na ideálny dentálny materiál a vyskytuje sa v nich skupinová podobnosť v niektorých vlastnostiach. Príkladom sú kovové materiály, ktoré poskytujú pomerne široké spektrum pevností a bodov topenia, ale sú si veľmi blízke v hodnotách tepelnej a elektrickej vodivosti, húževnatosti a vykazujú kovový lesk. Z tohto dôvodu sa najčastejšie používajú kombinácie materiálov [8].

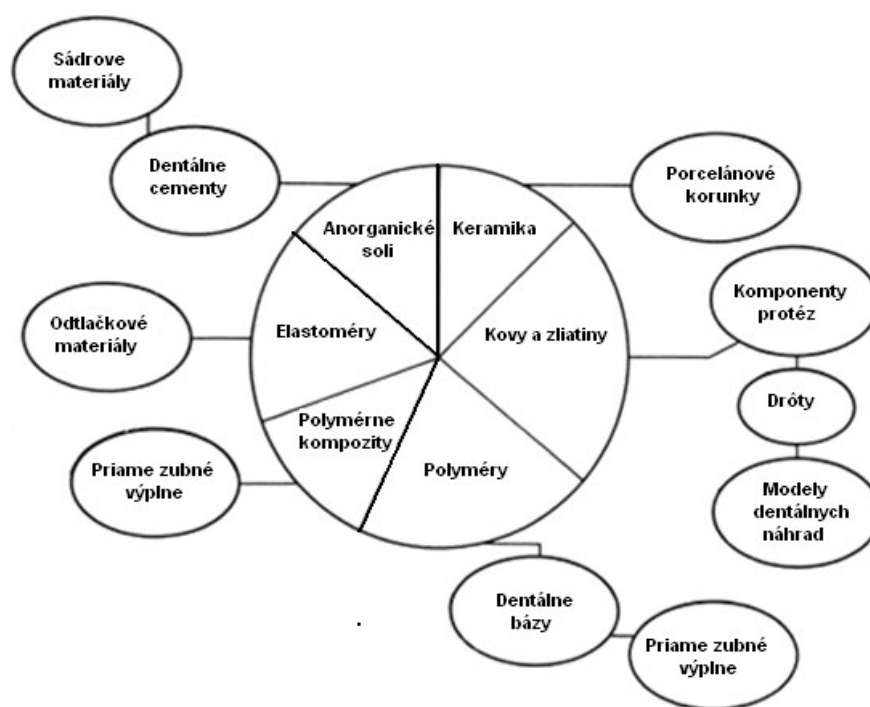
Dentálne materiály sa z hľadiska použitia rozdeľujú na preventívne, restoratívne a pomocné. Preventívne materiály majú rôzne funkcie. Môžu plniť funkciu tmelu prasklín a jamiek v zube, mať antibakteriálny účinok alebo uvoľňovať látky, ktoré spomaľujú rast zubného kazu (fluoridy, chlórhexidín).

Restoratívne dentálne materiály pozostávajú zo syntetických komponentov, ktoré sa používajú na opravu alebo ako náhrada zubnej štruktúry. Môžu byť použité ako na dočasné

(dočasné cementy, korunky a mostíky), tak na dlhodobé aplikácie (inlays, onlays, korunky, fixné protézy).

Pomocné dentálne materiály sú látky, ktoré sú použité v procese výroby protetik, ale nie sú ich súčasťou. Ide napríklad o leptacie roztoky, materiály na odtlačky, modely, dentálne vosky, leštiace abrazivá a mnohé ďalšie [12].

Na *Obrázku 4* je zobrazený diagram s používanými materiálmi v stomatológii a ich konkrétnymi aplikáciami.



Obrázok 4: Diagram zobrazujúci používané materiály v stomatológii aj s ich aplikáciami [13].

Vývoj dentálnych polymérnych kompozitov sa v súčasnosti upriamuje na tieto hlavné problémy:

- zníženie, prípadne eliminácia polymeračného zmrštenia,
- uvoľňovanie fluoridov alebo iných látok potlačujúcich vznik zubného kazu,
- zlepšenie mechanických vlastností,
- zlepšenie biokompatibility.

Požiadavky na materiál sa môžu líšiť podľa toho, do akej oblasti sa má použiť. Napätie pôsobiace v anteriorálnej oblasti je totiž menšie ako v posteriorálnej [14].

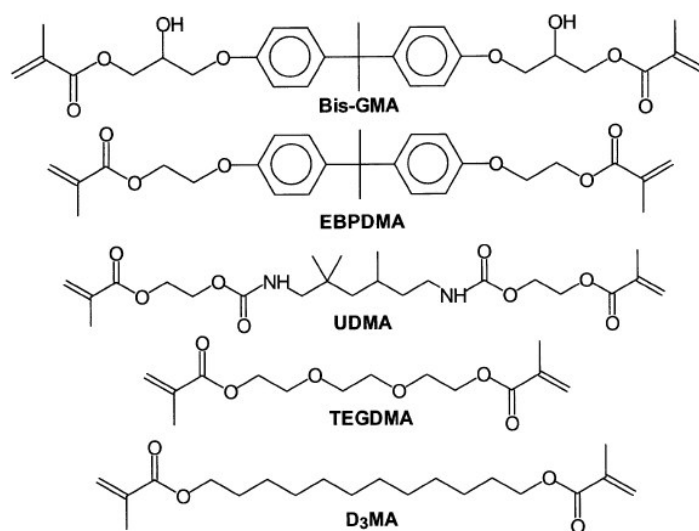
2.2.1 Monoméry

Výber monoméru má výrazný vplyv na reaktivitu, viskozitu a polymeračné zmrštenie kompozitného materiálu. Taktiež ovplyvňuje mechanické vlastnosti, botnanie a absorpciu vody výsledného kompozitného materiálu. Použitím vysokomolekulárneho monoméru sa v porovnaní s nízkomolekulárnym dosiahne menšieho polymeračného zmrštenia, avšak monomér bude mať vysokú viskozitu. Tento problém sa často rieši vytvorením zmesi s nízkomolekulárnym monomérom, ktorý ma rozriedujúci efekt. Príkladom je zmes Bis-GMA s TEGDMA.

Základné požiadavky na monoméry matrice:

- malé polymeračné zmrštenie alebo expanzia počas polymerácie,
- vysoká rýchlosť fotopolymerácie,
- sieťovacie vlastnosti,
- T_g nad 60 °C a nízka absorpcia vody,
- výborná odolnosť voči podmienkam v ústnej dutine,
- stabilita pri skladovaní v prítomnosti plniva,
- vysoká svetelná a farebná stabilita,
- nízka toxicita, vylúčená mutagenita a karcinogenita.

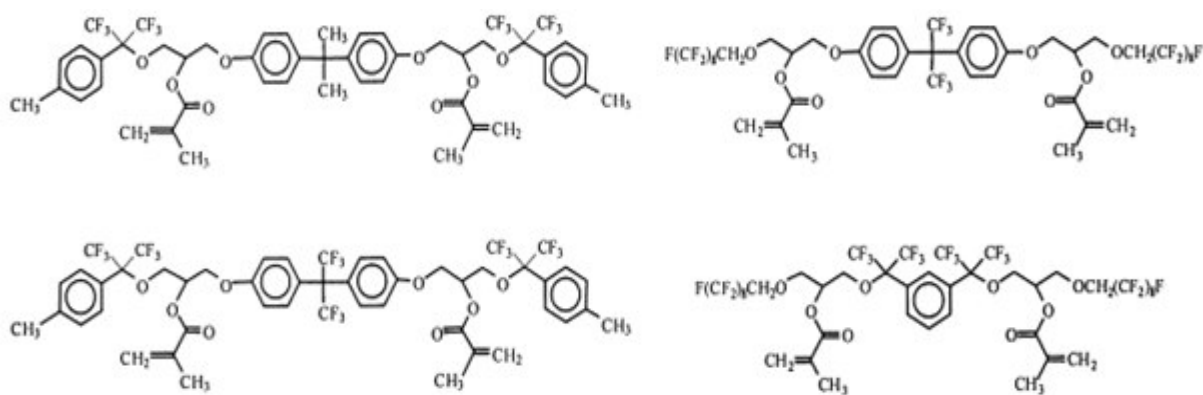
V prípade matrice polymérnych dentálnych kompozitov na báze metakrylátu sa najčastejšie používa 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan (Bis-GMA), etoxylovaný Bis-GMA (EBPDMA), 1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxycarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan (UDMA), trietyléneglykol dimetakrylát (TEGDMA) alebo dodekandiol dimetakrylát (D₃MA) (Obrázok 5). 3D sieť je vytvorená radikálovou polymeráciou monomérov matrice [14].



Obrázok 5: Najčastejšie používané monoméry pre dentálne kompozity na báze dimetakrylátov [14].

Komerčne je najviac používaným monomérom Bis-GMA. Vyplýva to najmä z jeho nízkeho polymeračného zmrštenia, ktoré sa pohybuje okolo 6 %, nízkej prchavosti, rapidného spevnenia radikálovou fotopolymeráciou a dobrých mechanických vlastností výsledných materiálov.

Medzi jeho nevýhody patrí vysoká viskozita, citlivosť na vodu, nízky stupeň konverzie dvojitého väzieb vytvrdených materiálov a ich náchylnosť ku krehkému lomu [14]. Práve tieto nevýhody mali za následok modifikáciu Bis-GMA rôznymi substituentami, napríklad fluoridovými. Hlavnou výhodou fluoridových derivátov Bis-GMA (*Obrázok 6*) je ich extrémne nízka povrchová energia a vysoká hydrofobicita. Ďalším prínosom je odolnosť voči mikrobiálnemu osídleniu a vzniku škvr. *Stransbury a kol.* zistil, že s rastúcim obsahom fluóru rastie kontaktný uhol vody, avšak korelácia medzi celkovým obsahom fluóru a absorpciou vody kompozitom nebola zaznamenaná. S rastúcim obsahom fluóru však dochádzalo k poklesu pevnosti [15].

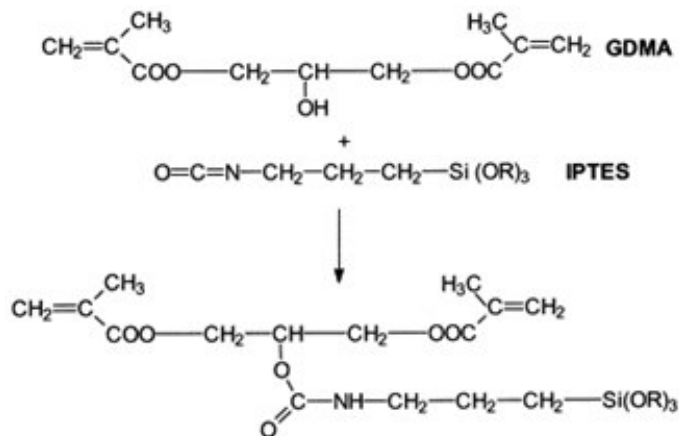


Obrázok 6: Vybrané fluorované dimetakrylátové monoméry [14].

Ďalšou skupinou dentálnych materiálov sú polyméry modifikované polykyselinou, takzvané kompoméry. Kombinujú v sebe vlastnosti polymérneho kompozitu (estetický vzhľad) a skloiónomerného cementu (adhézia k štruktúre zubu) a aj ich názov vznikol spojením pojmov kompozit a iónomér.

Ako monoméry pre kompoméry sa používajú dimetakryláty (Bis-GMA, UGDMA, TEGDMA). Okrem toho obsahujú prídavný monomér, ktorým je najčastejšie diester 2-hydroxyetyl-metakrylátu s butan-tetrakarboxylovou kyselinou. Monomér modifikovaný kyselinou tvorí minoritnú zložku kompozitu. Ako plnivo sa najčastejšie používa kremeň alebo silika, napríklad SrAlFSiO_4 [16].

Ormocery, alebo tiež organicky modifikované keramické materiály, slúžia ako alternatívne dentálne výplne. Kombinácia organickej a anorganickej siete prispieva k zlepšeniu odolnosti voči chemickej degradácii [17]. Okrem toho nevykazujú veľké polymeračné zmrštenie a sú veľmi oteruvzdorné. Ich príprava pozostáva z viacerých krokov. Prvým je hydrolýza alkoksysilanu funkcionizovaného skupinou schopnou polymerizovať. Následuje kondenzácia, pričom vzniká oligomérna Si-O-Si nanoštruktúra. Týmto oligomérmi je možné nahradiť konvenčné monoméry v dentálnych kompozitoch. 3D sieť je vytvorená v poslednom kroku, kedy dochádza k polymerácii funkčných skupín. Príkladom je reakcia (3-izokyanatopropyl)-triethoxysilanu (IPTES) s glyceroldimetakrylátom (GDMA), ktorú znázorňuje *Obrázok 7*. Hlavným problémom kondenzačných produktov je ich vysoká viskozita, ktorá sa eliminuje nariedením s menej viskóznym monomérom [14].



Obrázok 7: Reakcia IPTES s GDMA [17].

2.2.2 Plnivo

Plnivo sa do dentálnych kompozitov pridáva za účelom zlepšenia fyzikálnych a mechanických vlastností, ako sú modul pružnosti, lomová húževnatosť, pevnosť v ohybe, oteruvzdornosť a tvrdosť [18]. Okrem toho znižuje polymeračné zmrštenie počas a po polymerizácii, zlepšuje rádioopacitu a estetický vzhľad [19]. Ako plnivo sa najčastejšie používajú sklenené guľičky, kalcit, častice mastenca, silika alebo oxidová keramika.

U takzvaných bioaktívnych výplní sa nachádzajú látky potlačujúce demineralizáciu štruktúry zubu priľahlej k výplni. Fluoridové anióny ovplyvňujú rozpustnosť zubnej štruktúry v kyselinách, ktoré produkujú baktérie zubného plaku. Vo väčšine prípadov sa ako zdroj fluoridov používajú skloiónomerné cementy, menej často aj fluorid sodný alebo hexafluorotitanát draselný [20]. Skloiónomerné cementy sú fluoroaluminosilikáty, ktorých vývoj postupoval od vápenatých až k strontnatým, keďže Sr^{2+} podporuje remineralizáciu F^- , a okrem toho má rádioopacitný efekt [21]. Po zmiešaní skla s polymérnou matricou dôjde k vytvoreniu materiálu vo forme hydrogelu. Základom sú uvoľnené dvoj- alebo troj- valentné kationy, ktoré fungujú ako sieťovadlá polymérnych reťazcov. Táto novovytvorená modifikovaná matrica je vystužená reziduálnymi časticami skla [22]. Počiatočná rýchlosť uvoľňovania fluoridov je výrazne závislá na pH. V prvých dvoch až troch týždňoch sa pri hodnote pH 4 uvoľní oveľa viac fluoridov ako pri pH 7. Z dlhodobého hľadiska však rýchlosť závisí na pH len nepatrne. Všeobecne platí, že materiál s väčšou schopnosťou uvoľňovať fluoridy má horšie mechanické vlastnosti [23].

Ľudské sliny zabraňujú vzniku zubného kazu vysokým obsahom vápnika a fosforu, ktoré posúvajú chemickú rovnováhu demineralizácie a remineralizácie zubu smerom k remineralizácii. Tento prirodzený mechanizmus je napodobňovaný pridaním plniva v podobe amorfného fosforečnanu vápenatého (ACP), ktorý disociáciou na Ca^{2+} a PO_4^{3-} ióny podporuje tvorbu hydroxyapatitu. Kompozity s plnivom na báze ACP však nevykazujú dobré mechanické vlastnosti, čo by ich mohlo predurčovať k použitiu ako preventívne zubné materiály, napr. tmely prasklín [24].

Polymeračné zmrštenie je jedným z najväčších nedostatkov dentálnych kompozitov. Má za následok vznik napätia, ktoré môže spôsobiť narušenie väzby medzi výplňou a štruktúrou zubu, a tým umožniť vznik sekundárnych kazov. Veľkosť vzniknutého napätia súvisí

s rozsahom polymerácie, tuhosťou kompozitu a jeho tokových vlastností. Kontrolný parameter schopnosti uvoľňovať napätie je takzvaný C faktor. Ide o pomer veľkosti viazaného povrchu výplne ku veľkosti voľného povrchu. Čím je veľkosť voľného povrchu väčšia, tým sa materiál lepšie vysporiadava s polymeračným napätím. Pokiaľ plnivo nie je viazané na maticu väzbovým činidlom, pôsobí podobne ako vzduchová bublina, na ktorej sa uvoľňuje napätie. Túto hypotézu potvrdili *Condon a Ferracane*, ktorí porovnávali časticové kompozity, v ktorých boli častice buď nesilanizované, silanizované funkčným silanom alebo silanizované silanom bez funkčných skupín. Pri porovnávaní zistili najnižšie hodnoty napätia u častíc silanizovaných silanom bez funkčných skupín. Ich hodnoty boli v porovnaní s nesilanizovaným plnivom iba o niečo nižšie, ale v porovnaní s plnivom upraveným funkčným silanom menšie o 50 % v prípade mikrokompozitov a menšie o 31 % v prípade hybridných kompozitov [25].

Ďalším mechanizmom znižovania polymeračného zmrštenia je nabotňovanie. Medzi plnivá pracujúce na tomto princípe patrí napríklad montmorilonit modifikovaný amoniakom. Kompozit s daným plnivom pri polymerácii dosahuje teploty okolo 60–80 °C, pri ktorých dochádza k nabotňovaniu, a teda pôsobeniu proti polymeračnému zmršteniu [26].

Rádioopacitu, tj. nepriepustnosť pre rentgenové žiarenie, je možné dosiahnuť pridaním zlúčenín ťažkých kovov, ako sú stroncium, tantal, zirkón či báryum. Rádioopacita je prostriedok ako detekovať sekundárne kazy, prebytok výplne, jej kontúry, kontakt so susednou zubnou štruktúrou a taktiež prostriedok, ako odlíšiť výplň od bublín. V prípade, že rádioopacita materiálu je príliš vysoká, hrozí prekrytie kazov, ktoré sa nachádzajú v blízkosti výplne. Z tohoto dôvodu sú uprednostňované materiály so strednou rádioopacitou [27].

Použitie nanočastíc ako plniva vykazuje excelentné optické vlastnosti. Dôvodom sú ich rozmery, ktoré sú menšie ako vlnová dĺžka viditeľného svetla. Nie sú teda viditeľné voľným okom. Kompozity s nanoplnevom sú priesvitné, majú vysoký lesk a zachovávajú si ho aj po dlhšom používaní [28].

Garoushi a kol. zistil pri použití nanoplniva zlepšenie lomovej húževnatosti, oteruvzdornosti, modulu pružnosti, pevnosti v ťahu a ohybe. V prípade tvrdosti bol jeho vplyv bezvýznamný. Veľký špecifický povrch plniva môže spôsobiť zvýšenú absorpciu vody a následnú degradáciu kompozitu. Ďalšou nevýhodou je sklon tvoriť aglomeráty a teda zložitá dispergácia plniva v matici. Aglomeráty fungujú ako koncentrátores napätia, čo môže viesť k porušeniu materiálu [29, 30]. V súčasnej dobe sa veľkosť nanočastíc na báze zirkonu alebo siliky pohybuje okolo 25 nm a veľkosť nanoagregátov približne 75 nm [31].

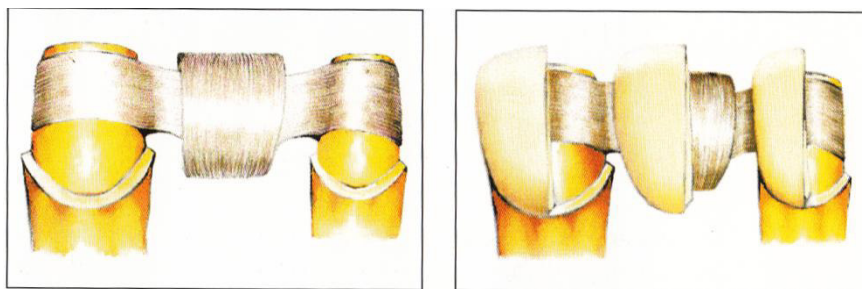
2.2.3 Vlákna

Prvé pokusy s vláknovými kompozitmi začali v šesťdesiatych rokoch, kedy sa protézy na báze polymetylmetakrylátu vystužovali sklenenými alebo uhlíkovými vláknami. V klinickej praxi však neboli všeobecne akceptované, pretože pridaním vlákien nedošlo k dostatočnému zlepšeniu mechanických vlastností a taktiež nespĺňali nároky na ľahkú manipuláciu. V osemdesiatych rokoch prišli vedci na dôležitosť efektívneho spájania a kompletnej impregnácie vlákien. Kontrolami výrobných parametrov došlo k veľkému pokroku v oblasti obsahu vlákien, zmáčania, obsahu bublín a kontroly rozmerov vlákien na priereze [1].

Vláknové výstuže majú za následok zlepšenie pevnosti a húževnatosti dentálnych materiálov [32]. Efektivita vystuženia závisí na mnohých parametroch, ako sú druh matrice, množstvo vlákien, ich dĺžka, orientácia, forma, zmáčavosť matricou a adhézia k matici [31].

Vláknové kompozity môžu byť vystužené whiskermi, dlhými alebo krátkymi vláknami. Z dlhých vlákien je najčastejšie používané jednosmerné kontinuálne usporiadane. Ďalšou možnosťou sú spletané alebo tkané vlákna [1]. Kontinuálne vlákna sa v stomatológii používajú na výstuhu polymérov pre protézne bázy, mostíky, dlahy, rovnátka, ortodontické oblúkové drôty, fixné a snímateľné náhrady. Nepoužívajú sa do priamo aplikovaných zubných výplní.

V prípade koruniek alebo fixných čiastočných protéz je možné kovovú konštrukciu nahradit' konštrukciou z vláknového kompozitu. Keramická korunka je v tomto prípade nahradená časticovým kompozitom. Prípad ilustruje *Obrázok 8*. Vláknový kompozit dodáva protéze pevnosť a rigiditu a časticový oteruvzdornosť a estetický vzhľad [1].



Obrázok 8: Konštrukcia z vláknového kompozitu (vľavo) a korunka z časticového kompozitu (vpravo) [1].

V prípade veľkých výplní na miestach s vysokým oklúznym efektom navrhol Xu a kol. vložky z dlhovláknových kompozitov, ktoré boli vytvrdené mimo ústnej dutiny a následne vložené do dutiny zubu. Zvyšok dutiny bol vyplnený konvenčným kompozitom. U celkovej výplne bol zaznamenaný značný nárast pevnosti v ohybe, húževnatosti a elastického modulu, čo má za následok ich väčšiu odolnosť voči deformácii a lomu. Kombinovaním dlhovláknovej vložky a kompozitnej výplne sa eliminovalo riziko vyťahovania vlákien a polymeračné zmrštenie [32].

Dlhé vlákna majú priemer najčastejšie v rozmedzí 7–10 μm a ich dĺžka je zhodná s dĺžkou aplikácie (protézy) [1]. Na rozdiel od krátkych vlákien a whiskerov, ktoré nie sú kontinuálne distribuované v matrici a ich rozmery sú menšie ako rozmery aplikácie [32]. Krátke vlákna a whiskery vykazujú izotropický efekt vystuženia vo všetkých smeroch.

Použitie konkrétneho vlákna závisí na aplikácii.

- *Sklenené vlákna*

Vo vývoji dentálnych kompozitov sú sklenené vlákna skúmané už viac ako 30 rokov [31].

Vyrábajú sa vyťahovaním z taveniny pripravenej v platinovej peci. Vlákna sú následne ochladzované a ošetrené ochrannou vrstvou, ktorá zabraňuje okysličovaniu a zvyšuje adhéziu a zmáčavosť organickými matricami .

Existujú viaceré modifikácie. Typ *E* (elektrické) sú vynikajúcim elektrickým izolantom s vysokou priepustnosťou žiarenia. Typ *S* (vysoko pevnostné) majú o 40–70 % vyššiu pevnosť ako *E*-vlákna. *C*-vlákna majú vysokú odolnosť voči kyselinám a chemicky agresívnym látkam. Ďalším typom sú *ECR*-vlákna, ktoré sú vysoko chemicky odolné bezborité vlákna z C-skloviny. *AR*-vlákna majú vysokú odolnosť voči alkáliám a používajú sa do betónov [8] .

Vykazujú veľmi dobré vystužovacie schopnosti a v porovnaní s uhlíkovými alebo aramidovými vláknami aj estetický vzhľad [31].

Obecne platí, že pevnosť skla je riadená veľkosťou defektu v materiáli. Vlákná teda majú obecné vyššiu pevnosť ako bulkový materiál a s rastúcim priemerom vlákna klesá jeho pevnosť. Pevnosť v ťahu je ovplyvnená chemickým zložením, teplotou topenia, homogenitou taveniny, rýchlosťou jej ochladzovania a okolitou atmosférou [33].

- *Aramidové vlákna*

Aramidové vlákna sú známe pod obchodným názvom Kevlar 29, resp. Kevlar 49 pre letecké aplikácie. Presné chemické zloženie je predmetom obchodného tajomstva ale všeobecne ide o aromatický polyamid. Výrobný proces zahŕňa rozpustenie polyméru v koncentrovanej kyseline sírovej, jeho vytlačovanie tryskami do studenej vody, kde je prepieraný a následné sušenie na cievkach. Aramidové vlákna sú hydroskopické a pred impregnáciou musia byť vysušené [4].

Vlákná kombinujú vysokú pevnosť, elastický modul, húževnatosť a termickú stabilitu. Ich vlastnosti vyplývajú z vysoko usporiadanej štruktúry s vysokou kryštalinitou. Ich mechanické vlastnosti sú spojené s mikroštruktúrou, ktorá môže mať podobu fibríl alebo radiálne skladaných listov.

Boli vyvinuté pre pokročilé aplikácie ako sú nepriestrelné vesty, lopatky helikoptér, výstuž pneumatík alebo športové náradia [34].

- *Vysokomolekulárne polyetylénové (UHMWPE) vlákna*

UHMWPE patrí medzi relatívne novšie polyméry. Vďaka dlhým polymérnym reťazcom vykazuje niektoré unikátne vlastnosti, odlišné od iných foriem PE. Vlastnosti, ktorými sa líši, sú predovšetkým nízky frikčný koeficient, vysoká oteruvzdornosť a výborné mechanické vlastnosti, predovšetkým vysoká pevnosť [35]. V porovnaní s inými používanými vláknami sa vyznačuje nízkou hustotou ($10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a schopnosťou absorbovať energiu, čím sa stáva vhodným materiálom pre ochranu tela (nepriestrelné vesty).

Ich použitie je značne obmedzené zlou adhéziou k organickým matriciam, čo je spôsobené ich chemickou inertnosťou. Povrch vlákien sa teda musí modifikovať, avšak je dôležité, aby sa mechanické vlastnosti výrazne nezmenili [36].

- *Polyakrylonitrilové (PAN) vlákna*

Polyakrylonitril je najdôležitejší prekursor pre výrobu uhlíkových vlákien. Okrem toho sa vo veľkom množstve používa v textilnom priemysle [37]. Deng a kol. uvádza, že vlákna sú taktiež vhodné do betónu vďaka ich unikátnym vlastnostiam ako je vysoká odolnosť voči UV žiareniu, chemická odolnosť voči kyselinám, zásadám a anorganickým soľam. Vlákná majú vysoký modul pružnosti a sú schopné absorbovať energiu čím zvyšujú húževnatosť a odolnosť voči únavovému zaťaženiu [38].

RICEM sú PAN vlákna s vysokým modulom pružnosti. Ako uvádza ich výrobca, majú vysokú adhéziu k cementovej matrici, čo je spôsobené jednak typickým povrchom a taktiež interakciou – CN skupín s hydroxylovými skupinami hydratovaných silikátov. Sú odolné voči UV žiareniu, kyselinám, chloridom a ďalším anorganickým soľam. Svoje fyzikálne vlastnosti si zachováva aj pri teplote okolo 100 °C [39].

- *Uhlíkové vlákna*

Vyrábajú sa pyrolýzou polyakrylonitrylových vlákien. Tá pozostáva zo štyroch krokov:

- 1) Oxidačná stabilizácia v kyslíkovej atmosfére pri teplote 18–300 °C.
- 2) Karbonatizácia v inertnej atmosfére.
- 3) Grafítizácia (ďalšie zahrievanie na teplotu do 3 000 °), aby sa zvýšila pružnosť vlákna.
- 4) Aktivačný proces, v ktorom sú vlákna exponované oxidačnej atmosfére (CO₂, O₂, vodná para) pri teplote 700–1 200 °C .

Podmienky pri výrobe výrazne ovplyvňujú vlastnosti výsledných vlákien. *Yusof* uvádza, že pre dosiahnutie vysokej pevnosti v ťahu a modulu pružnosti sú pre oxidačnú stabilizáciu najlepšie podmienky: rýchlosť ohrevu 1–2 °C min⁻¹, prietok vzduchu 1–5 l·min⁻¹ a stabilizačná teplota 180–300 °C. Iné podmienky odporúča napríklad pre mikroporézne vlákna, čiže zmenou podmienok je možné riadiť vlastnosti výsledných vlákien [40].

Ďalší zo spôsobov výroby využíva ako počiatočnú surovinu dechtovú smolu, avšak 90 % komerčných uhlíkových vlákien sa vyrába z polyakrylonitrylu [4].

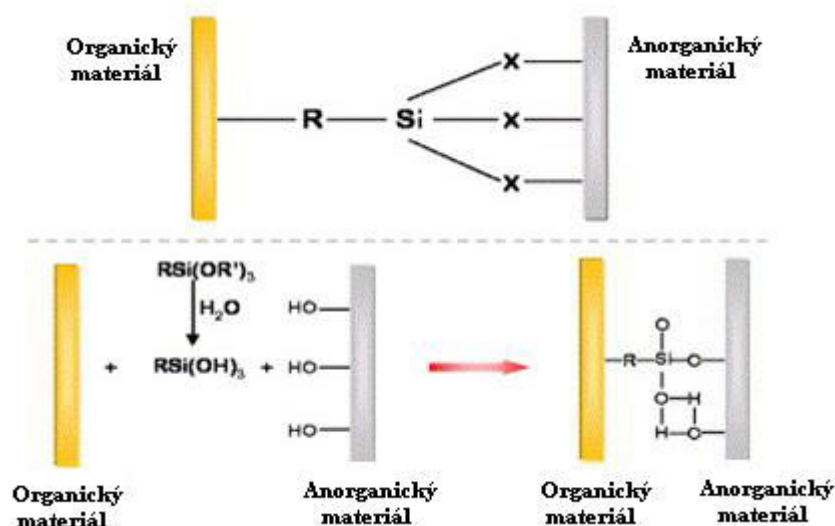
Uhlíkové vlákna majú väčšinou hladký povrch a sú chemicky inertné, čo spôsobuje ich slabú adhéziu k polymérnej matrici. Na modifikáciu vlákien sa používajú rôzne metódy ako ošetrovanie plazmou, termálna, chemická alebo elektrochemická oxidácia, depozícia reaktívnejšej formy uhlíka alebo očkovanie polyméru [41].

2.2.4 Väzbové činidlá

Spájanie anorganických a organických materiálov nesie v sebe riziko slabej interakcie na rozhraní kvôli rozdielnej povahe materiálov. V stomatológii sa ako promotéry adhézie najčastejšie používajú silanizačné väzbové činidlá. V prípade silikátových materiálov majú vysokú účinnosť, čo však neplatí pre nesilikátové materiály, ako sú kovy, zliatiny alebo zirkón [42].

Najpoužívannejšie silany je možné rozdeliť do dvoch skupín, a to funkčné silany a silany bez funkčných skupín.

Funkčné silany obsahujú dve rôzne funkčné skupiny. Hydrolyzovateľná reaguje s hydroxylovými skupinami na povrchu anorganického substrátu a organická reaguje s funkčnými skupinami polymérnej matrice [42]. Princíp zlepšenia adhézie popisuje *Obrázok 9*, kde R predstavuje organickú funkčnú skupinu (vinyl, amino, chloro, epoxy, merkaptó) a X hydrolyzovateľnú funkčnú skupinu (metoxy, etoxy) [43].



Obrázok 9: Princíp fungovania silanizačných činidiel ako promotorov adhézie [44].

Silany bez funkčných skupín obsahujú iba reaktívne alkoxy skupiny, ktoré po hydrolyze reagujú s hydroxylovými skupinami na povrchu substrátu. Taktiež sa nazývajú sieťovacie.

Význam sieťovacích silanov spočíva vo vytvorení rozsiahlej 3D siete a následnom viazaní funkčných silanov. S rastúcim stupňom zosieťovania rastie aj energia potrebná na jej rozštípenie a klesá schopnosť molekúl vody penetrovať dovnútra. Kombinovaním funkčných a sieťovacích silanov dochádza k zlepšeniu väzbovej a hydrolytickej stability medzifázovej siloxanovej vrstvy [42].

Pred použitím musia byť silany chemicky aktivované vo vodnom roztoku alkoholu pri hodnote pH 4–5, pričom dôjde k hydrolyze alkoxy skupiny na hydroxylovú. Silanoly následne kondenzujú za vzniku siloxanových väzieb [45].

Komerčne sú dostupné rôzne systémy pred-aktivovaných silanov. Najpoužívanější 3-metakryloxypropyltrimetoxysilan (MPS) je dostupný ako pred-hydrolyzovaný v roztoku vody a etanolu. Jeho obsah sa pohybuje v rozmedzí 1–5 % obj. Z dôvodu krátkej životnosti sa častejšie využíva systém dvoch oddelených roztokov. Jeden tvorí nehydrolyzovaný silan v etanole a druhý tvorí vodný roztok kyseliny octovej. Ich zmiešaním pred použitím dôjde k hydrolyze silanu [42].

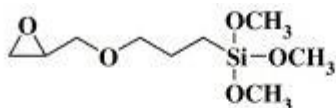
Silanizácia sa okrem iného používa v prípade keramických materiálov používaných ako zubné výplne v kombinácii s polymérnou matricou. Ide o ytriom čiastočne stabilizovanú zirkoničitú, leucitom vystuženú, alebo arkózovitú keramiku. Mikrodefekty, únava materiálu, nevhodný dizajn a spracovanie alebo okluzný efekt spôsobujú dynamické napätie, pre ktoré dochádza k lomu materiálu. Z ekonomického a časového hľadiska je jednoduchšie vadu opraviť, ako urobiť novú náhradu. Oprava zahŕňa zdrsnenie povrchu diamantovou kefkou, pieskovaním alebo leptaním kyselinou fluorovodíkovou, následuje silanizácia a aplikácia polymérneho kompozitu [42].

Silanizačné činidlá majú taktiež veľký význam aj pre krátkovláknové kompozity, kedy sú sklenené vlákna silanizované pred zabudovaním do polymérnej matrice. Vplyv silanových väzbových činidiel na mechanické vlastnosti dentálnych kompozitov súvisí s ich molekulovou štruktúrou. S rastúcou dĺžkou reťazca silanu rastie aj hydrofobicita kompozitu. *McDonough a kol.* porovnával vplyv dĺžky bočného uhlíkovodíkového reťazca silanu na vlastnosti

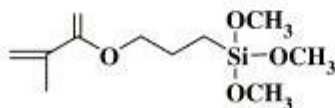
dentálnych kompozitov meraním mikroohybového testu. Porovnávané boli silany 10-metakryloxydecyltrimetoxysilan (MDTMS) a 3-metakryloxypropyltrimetoxysilan (MPTMS, MPS). V prípade, že silanizované vlákna neboli vystavené vodnému prostrediu, vykazovali v oboch prípadoch veľmi podobné hodnoty šmykovej pevnosti rozhrania a boli vyššie ako v prípade kontrolných vzoriek (nesilanizované vlákna). Po expozícii vo vodnom prostredí bol u vlákien silanizovaných MDTMS zaznamenaný menší pokles hodnoty šmykovej pevnosti rozhrania v porovnaní s MPTMS [46].

Eliminovať sklon k hydrolyze je možné aj použitím fluoroalkyltrimetoxysilanov alebo silanov s fenylovou skupinou, ktoré sú hydrofóbne [47].

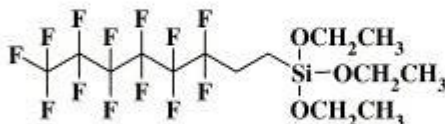
Debnath a kol. skúmal vplyv funkčných skupín silanu na šmykovú pevnosť rozhrania. Z porovnania MPS a GPS (glycidometoxysilan) dosahovali vyššie hodnoty pevnosti vlákna silanizované s MPS. Vysvetlením je zhoda funkčných skupín silanu a matrice, keďže MPS má rovnako ako použitá matrica na báze Bis-GMA a TEGDMA ako funkčnú skupinu reaktívnu dvojité väzbu. Zatiaľ čo GPS obsahuje epoxidovú funkčnú skupinu. (viď *Obrázok 10*) [48].



glycidoxypropyltrimetoxysilan (GPS)



metakryloxypropyltrimetoxysilan (MPS)



tridekafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooktyl-1-trietoxysilan (FTS)

Obrázok 10: Štruktúra niektorých používaných silanizačných činidiel [49].

Silanizačné činidlá sa používajú aj na zlepšenie adhézie plniva časticových kompozitov. Najčastejšie ide o siliku, hydroxyapatit, borosilikáty alebo lítne aluminosilikáty. Kompozity so silanizovaným plnivom vykazujú vyššiu pevnosť v tlaku a v ťahu ako v prípade nesilanizovaného plniva [42].

Pre ušľachtilé kovy a ich zliatiny sa ako väzbové činidlá používajú zlúčeniny na báze thiolu alebo thionu. Pre neušľachtilé kovy fosfátové estery [50].

2.2.5 Špeciálne aditíva

Do zubných výplní sa pridávajú fluorescenčné farbivá, ktoré spôsobujú prirodzený vzhľad zubnej výplne za viditeľného ale aj UV žiarenia. Z estetického hľadiska sú teda prínosom, avšak pri poškodení kompozitnej výplne je nemožné ju odlíšiť od zubu. Z tohto dôvodu sa do výplní pridávajú aj fotochromatické farbivá, ktoré pôsobením svetla reverzibilne menia svoje zafarbenie [14].

2.3 Lomová mechanika

Lomová mechanika je disciplína, ktorá sa zaoberá iniciáciou a šírením lomu v materiále. Študuje mechanické správanie materiálu s trhlinou pod záťažou. Na rozdiel od zvyčajných rázových skúšok umožňuje rozlíšenie vplyvu geometrie od samotnej vlastnosti materiálu.

Základy lomovej mechaniky položil *Griffith* svojou publikáciou v roku 1920, v ktorej predpokladal kvantitatívny vzťah medzi lomovým napätím a veľkosťou defektu. Aplikoval napätie na defekt v tvare plochej elipsy, čím došlo k propagácii lomu. Následne aplikáciou prvého termodynamického zákona formuloval teóriu lomu. Podľa nej sa trhlina začne šíriť (a dôjde k lomu) práve vtedy, keď prírastok deformačnej energie šírenia sa trhliny prekoná povrchovú energiu novovytvorených plôch. Tento model vystihuje vzťah medzi pevnosťou a veľkosťou trhliny pre ideálne krehké materiály, neplatí však pre kovy [51].

Irwin prišiel s myšlienkou, že v prípade ťažných materiálov je potrebné do bilancie zaradiť aj prácu vykonanú pri plastickej deformácii. Zaviedol tzv. hnaciu silu trhliny, G , ktorá zahŕňa ako plastickú deformáciu, tak aj povrchovú energiu. Okrem toho poukázal na to, že energetický prístup je ekvivalentný napäťovému prístupu. Podľa neho k lomu dôjde ak faktor intenzity napätia K prekročí kritickú hodnotu K_c . Pre lineárnu elastickú lomovú mechaniku platí, že K je ekvivalentné G [52].

Ak lomu predchádza nezanedbateľná plastická deformácia, prestáva platiť lineárna elastická lomová mechanika. Pre tento prípad navrhol *Wells* ako kritérium otvorenie na čele trhliny (CTOD).

J integrál ako ďalší parameter nelineárneho správania sa materiálu zaviedol *Rice*. Týmto idealizoval plastickú deformáciu ako nelineárnu elasticitu. J integrál chápe ako obdobu hnacej sily trhliny, avšak pri nelineárnom správaní.

Snih ukázal, že ako J integrál, tak aj CTOD parameter sú vhodné na charakterizáciu lomu a odvodil medzi nimi vzťah (Rovnica 7). Rozmach počítačových technológií umožnil rozvoj a uplatnenie lomovej mechaniky vďaka komplexným analýzám komponentov s trhlínami.

Lomová mechanika je nástroj ako navrhovať technické diely nesúce napätie s cieľom minimalizovať katastrofické lomy spôsobené trhlínami. Pre predikciu správania sa materiálu sú dôležité tri parametre: lomová húževnatosť materiálu, veľkosť defektu a predpokladané aplikované napätie. Kombinácie týchto troch premenných sú kvantifikované lomovou mechanikou.

Medzi zavedenými veličinami K a G (a ich kritickými hodnotami K_c a G_c) existuje vzťah za predpokladu pôsobenia záťaže v móde I (*Obrázok 11*) pre prípad nekonečnej dosky:

$$K_I^2 = E' \cdot G, \quad (2)$$

kde $E' = E$ v prípade rovinnej napätosti a $E' = \frac{E}{(1-\nu^2)}$ v prípade rovinnej deformácie. E je modul pružnosti v ťahu, ν je Poissonove číslo a I je mód zaťaženia.

V prípade, že sú prítomné všetky tri typy zaťaženia, pre hnaciu silu trhliny G platí:

$$G = \frac{K_I^2}{E'} + \frac{K_{II}^2}{E'} + \frac{K_{III}^2}{2 \cdot \mu}, \quad (3)$$

kde μ je šmykový modul a pre G_c platí:

$$G_c = G_{IC} + G_{IIC} + G_{IIIC}. \quad (4)$$

Kritická hodnota rýchlosti uvoľňovania elastickej energie G_c je mierou odolnosti materiálu proti šíreniu trhliny a nazýva sa lomová húževnatosť. Platí pre ňu obdobný vzťah ako je *Rovnica 2* s tým rozdielom, že v čitateli sa nachádza kritická hodnota faktoru intenzity napätia K_c [51].

Experimentálne sa K_{IC} stanovuje meraním ťahovej sily F a prírastku trhliny Δa a na základe vzťahu:

$$K_{IC} = \frac{F_{\max}}{h \cdot \sqrt{b}} \cdot f(x), \quad (5)$$

kde F_{\max} je maximálna sila [N], h hrúbka vzorky [m], b šírka vzorky [m] a $f(x)$ je geometrický faktor.

Pre geometrický faktor platí:

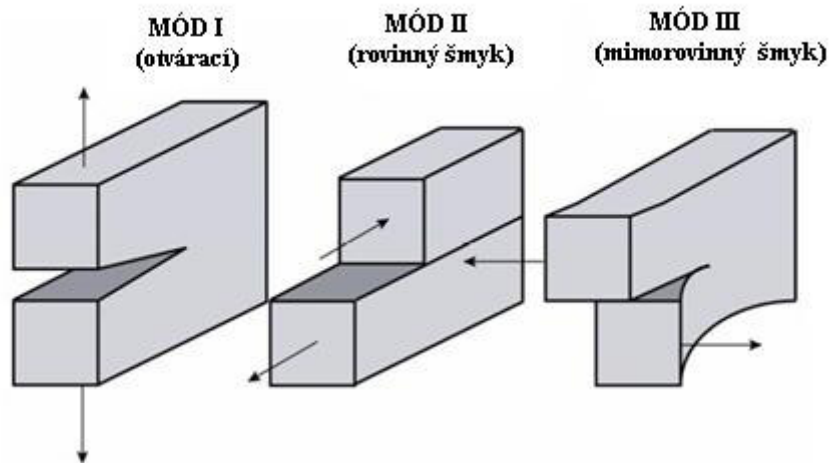
$$f(x) = 6\sqrt{x} \frac{[1,99 - x \cdot (1-x) \cdot (2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1+2x) \cdot (1-x)^{\frac{3}{2}}}, \quad (6)$$

pričom x je pomer $\frac{a}{b}$ a a je veľkosť vrubu [mm].

G_c je možné stanoviť experimentálne na základe vzťahu:

$$G_c = \frac{U}{b \cdot h \cdot \Phi}, \quad (7)$$

kde U je rázová energia [J] a Φ je energetický kalibračný faktor [53].



Obrázok 11: Typy zaťažovania a porušovania materiálu charakterizovaných orientáciou lomového napätia k lícam trhliny [54] .

Nelineárna elastická lomová mechanika je charakterizovaná veličinami CTOD (Rovnica 8) a J integrálom.

$$\delta = \frac{4 \cdot K_I^2}{\pi \cdot E \cdot \sigma_{YS}}, \quad (8)$$

kde σ_{YS} je medza pevnosti a vzťah platí pre prípad rovinnej napätosti.

Vzťah medzi CTOD a J integrálom je daný:

$$J = m \cdot \sigma_{YS} \cdot \delta, \quad (9)$$

kde m je konštanta závislá na napätí a vlastnostiach materiálu [51].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Materiály

Na prípravu matrice boli použité monoméry Bis-GMA (*Sigma-Aldrich*) a TEGDMA (*Fluka Chemika*). Vlastnosti monomérov sú zhrnuté v *Tabuľke 1*.

Do matrice boli pridané fotoionizačné iniciátory vytvrdzovania camphorquinon (*Sigma-Aldrich*) a 2-(dimetylamino)etyl metakrylát (*Sigma-Aldrich*).

Ako plnivo bolo použité Ba plnivo GM 39923 (*Schott*) s povrchovou úpravou 9,4 % hm. MPS, veľkosťou častíc $d_{50} = 0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, $d_{99} \leq 3 \mu\text{m}$ a hustotou $2,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Vláknovú výstuž predstavovali S2 sklenené vlákna 401 s multikompatibilnou povrchovou úpravou (AGY) a PAN vlákna RICEM MC bez povrchovej úpravy (BASF), ktorých vlastnosti sú zhrnuté v *Tabuľke 2*.

Tabuľka 1: Vlastnosti použitých monomérov.

Monomér	Molová hmotnosť [g·mol ⁻¹]	Hustota pri 25 °C [g·cm ⁻³]	Viskozita pri 25 °C [mPa·s ⁻¹]
Bis-GMA	512,59	1,161	500 000–800 000
TEGDMA	286,33	1,092	100

Tabuľka 2: Vlastnosti použitých vlákien.

Vlákno	E modul [GPa]	Hustota [g·cm ⁻³]	Dĺžka [mm]	Priemer [μm]	Aspektný pomer [-]
S2 sklenené	89	2,46	3,2	9	355
PAN	13,5	1,18	4	16	250

3.2 Príprava vzoriek

3.2.1 Príprava matrice

Pre prípravu matrice boli zmiešané monoméry Bis-GMA a TEGDMA v hmotnostnom pomere 1:1 (molárny pomer 1:1,8). Najskôr bol monomér Bis-GMA zahriaty na 60 °C pre lepšiu spracovateľnosť. Následne bolo do zmesi pridaných 0,2 % hm. 2-(dimetylamino)etyl metakrylátu a 0,3 % hm. camphorquinonu. Zmiešavanie prebiehalo na magnetickej miešačke po dobu 1 hodiny, taktiež pri teplote 60 °C.

3.2.2 Silanizácia sklenených vlákien

- 1) Zo sklenených vlákien bola pred silanizáciou odstránená komerčná povrchová úprava výpalom na 750 °C po dobu 12 hodín v muflovej peci LP 018 s regulátorom Ceramic.
- 2) Vlákna boli trikrát premyté 75 ml acetónu.
- 3) Silanizačný roztok bol pripravený zmiešaním 200 ml acetónu, 1 % hm. MPS (*Obrázok 10*) a 2 % hm. vody. Zmes bola 30 minút miešaná na magnetickej miešačke a následne bolo pH roztoku upravené kyselinou octovou na hodnotu 5.
- 4) Vlákna boli vložené do kadičky so silanizačným roztokom a tá bola ponorená do ultrazvukového kúpeľa na 1 hodinu.

- 5) Následne boli vlákna vyňaté z roztoku a vysušené v sušiarňi pri teplote 110 °C po dobu 2 hodín.
- 6) Po vysušení boli vlákna trikrát premyté 75 ml acetónu a sušené 2 hodiny pri teplote 110 °C.

3.2.3 Príprava kompozitného materiálu

Formy pre prípravu vzoriek boli pripravené zmiešaním silikónového kaučuku Lukopren N 1000 a N 8200 (*Lučební závody Kolín*) v hmotnostnom pomere 1:1 a pridaním 0,3 % hm. iniciátora 8A (*Lučební závody Kolín*). V prípade vzoriek s vrubom bola do formy zaliata žiletka. Hotovú formu je možné vidieť na *Obrázku 12*.

Počet sád a vzoriek sa odvíjal od použitej metódy. *Tabuľka 3* popisuje označenie vzoriek používané pre každú analýzu.

Materiál vo forme bol vytvrdený vo vytvrdzovacej komore Targis Power (*Ivoclar*). Najskôr bola vzorka vytvrdzovaná 3 minúty vo forme a následne bola z formy vyňatá, prevrátená na druhú stranu a opäť vytvrdená po dobu 3 minút. Zdroj vytvrdzovacej komory generuje svetlo o vlnovej dĺžke v rozmedzí 400–580 nm. Tomuto rozmedziu odpovedá maximálna absorpcia použitého iniciátora camphorquinona.

Ba plnivo bolo pred použitím vysušené v sušiarňi na 110 °C po dobu 12 hodín. Úprava sklenených vlákien je popísaná v Kapitole 3.2.2 a PAN vlákna neboli nijako upravované.

Vzorky boli pripravované tak, aby obsah plniva odpovedal 45 % hm. (25 % obj.) a obsah vlákien 2 % obj. (4 % hm.).

Tabuľka 3: Označenie sád pre analýzy.

Sada	Ba plnivo	PAN vlákna	sklenené vlákna	
			silanizované	nesilanizované
M				
M.B	•			
M.P		•		
M.Su			•	
M.Sn				•
M.B.P	•	•		
M.B.Su	•		•	
M.B.Sn	•			•



Obrázok 12: Lukoprenová forma pre prípravu vzoriek typu SENB.

3.3 Experimentálne metódy

3.3.1 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza bola prevedená na prístroji Q500 (*TA Instruments*). Analýzou bol stanovený obsah plniva a vlákien vždy vo dvoch vzorkách z danej sady kompozitného materiálu. Výsledky z oboch meraní boli spriemerované.

Rýchlosť ohrevu bola nastavená na $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v teplotnom intervale $25\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Navážka vzorky sa pohybovala v rozmedzí $10\text{--}15\text{ mg}$ a na jej analýzu bola použitá vysoká keramická korundová panvička s objemom $250\text{ }\mu\text{l}$. Prietok dusíku bol nastavený na $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.2 Diferenčná kompenzačná fotokalorimetria

Do hliníkovej panvičky bolo navážených $10\text{--}15\text{ mg}$ vzorky a panvička bola umiestnená do komory kalorimetra DSC 2920 (*TA Instruments*). Z každej analyzovanej sady boli zmerané dve vzorky a výsledky boli spriemerované.

Okrem panvičky so vzorkou bola do komory vložená aj referenčná hliníková panvička. Meranie prebiehalo v inej atmosfére dusíka s prietokom plynu $70\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ za izotermických podmienok pri teplote $32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzorka bola pri tejto teplote ožarovaná po dobu 6 minút. Zber dát začal v 60. sekunde, avšak k osvitu vzorky došlo v 90. sekunde. Dopadajúce svetlo generované ortuťovou oblúkovou lampou (*Oriel*) bolo filtrované filtrom FSQ-BG40, ktorý má maximálnu priepustnosť pri vlnovej dĺžke 470 nm .

Diferenčnou kompenzačnou fotokalorimetriou bola stanovovaná polymeračná rýchlosť, teplo polymerácie a konverzia monomérov. Pre polymeračnú rýchlosť platí vzťah:

$$R_p = \frac{q \cdot \rho}{\Delta H} [\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}], \quad (10)$$

kde q je tepelný tok [$\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$], ρ hustota [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$] a ΔH je teplo polymerácie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Hodnota teoretického tepla polymerácie pri 100% konverzii dvojitych väzieb $\text{C}=\text{C}$ (ΔQ_t) bola vypočítaná použitím rovnice:

$$\Delta Q_t = \frac{2 \cdot \Delta Q_0 \cdot (n_{bis-GMA} + n_{TEGDMA})}{(m_{bis-GMA} + m_{TEGDMA})} [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}], \quad (11)$$

kde ΔQ_0 je teplo polymerácie metakrylátu ($\Delta Q_0 = 54\,800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), n je látkové množstvo [mol] a m je hmotnosť živice [g].

Stupeň konverzie dvojitéh väzieb bol vypočítaný podľa vzťahu:

$$P_{C=C} = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_t} \cdot 100 \quad [\%], \quad (12)$$

kde ΔQ je zmerané teplo polymerácie a ΔQ_t je celkové teoretické teplo pri 100% konverzii dvojitéh väzieb.

3.3.3 Ohybové skúšky

Ohybové vlastnosti skúšobných teliesok boli stanovované v trojbodovom usporiadaní s použitím univerzálneho testovacieho zariadenia pre mechanické skúšky Zwick Z 010 (*Zwick-Roell*). Bolo pripravených 6 sád po 5 vzorkách. Skúšobné telieska o rozmeroch $3 \times 4 \times 60 \text{ mm}$ (hrúbka \times šírka \times dĺžka) boli pri laboratórnej teplote zaťažované rýchlosťou $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ pri vzdialenosti podpier 48 mm a polomere podpier 5 mm.

Meranie ohybových vlastností bolo vyhodnotené podľa normy ČSN EN ISO 178. Medza pevnosti bola stanovená na základe vzťahu:

$$\sigma_{\max} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} [\text{MPa}], \quad (13)$$

kde F_{\max} je maximálna sila zaťaženia [N], L rozpätie podpier [mm], b šírka skúšobného telieska [mm], h hrúbka skúšobného telieska.

Modul pružnosti bol vyhodnotený v programe testXpert v intervale deformácie 0,05 % až 0,25 %.

3.3.4 Konfokálna laserová mikroskopia

Hĺbka vrubu skúšobných teliesok typu SENB bola stanovená konfokálnym laserovým mikroskopom LEXT OLS 3000 (*Olympus*).

3.3.5 Stanovenie lomovej húževnatosti

Vzorky typu SENB o veľkosti vrubu 0,8 mm, 1,1 mm a 1,65 mm boli podrobené trojbodovému ohybu na zariadení Zwick Z 010 (*Zwick-Roell*). Bolo pripravených 6 sád po 5 vzorkách pre každú veľkosť vrubu o rozmeroch $3 \times 5,5 \times 30 \text{ mm}$ (hrúbka \times šírka \times dĺžka). Pomer veľkosti vrubu ku hrúbke vzorky bol 0,26 (0,8 mm), 0,36 (1,1 mm) a 0,55 (1,65 mm).

Telieska boli zaťažované rýchlosťou $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ pri vzdialenosti podpier 30 mm a polomere podpier 5 mm.

Výsledky merania boli spracované podľa normy D 5045-99 [53].

3.3.6 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Použité vlákna boli skúmané na mikroskope ZEISS EVO LS 10 a lomové plochy skúšobných teliesok po zlomení (o veľkosti vrubu 1,1 mm) na mikroskope JEOL JSM-7600F. Na vzorky bol pred vloženíom do komory mikroskopu nanesený Pd-Au povlak o hrúbke 5 nm. Pokovenie prebiehalo na prístroji Sputter Coater (*Polaron*) po dobu 60 sekúnd, pri napätí 1,2 kV, elektrickom prúde 12 mA a tlaku argónu 5 kPa.

3.3.7 Dynamicko mechanická analýza

Viskoelastické vlastnosti materiálu boli merané dynamicko-mechanickou analýzou na prístroji RSA-G2 (*TA Instruments*). Skúšobné telieska o rozmeroch 1×10×50 mm (hrúbka×šírka×dĺžka) boli namáhané trojbodovým ohybom s rozpätím podpier 25 mm v teplotnom intervale 35–150 °C pri rýchlosti ohrevu 3 °C·min⁻¹. Telieska boli namáhané konštantnou axiálnou silou 0,2 N, pri frekvencii 1 Hz a deformácii 5·10⁻³ %. Na analýzu bolo pripravených 6 sád po 2 vzorkách.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

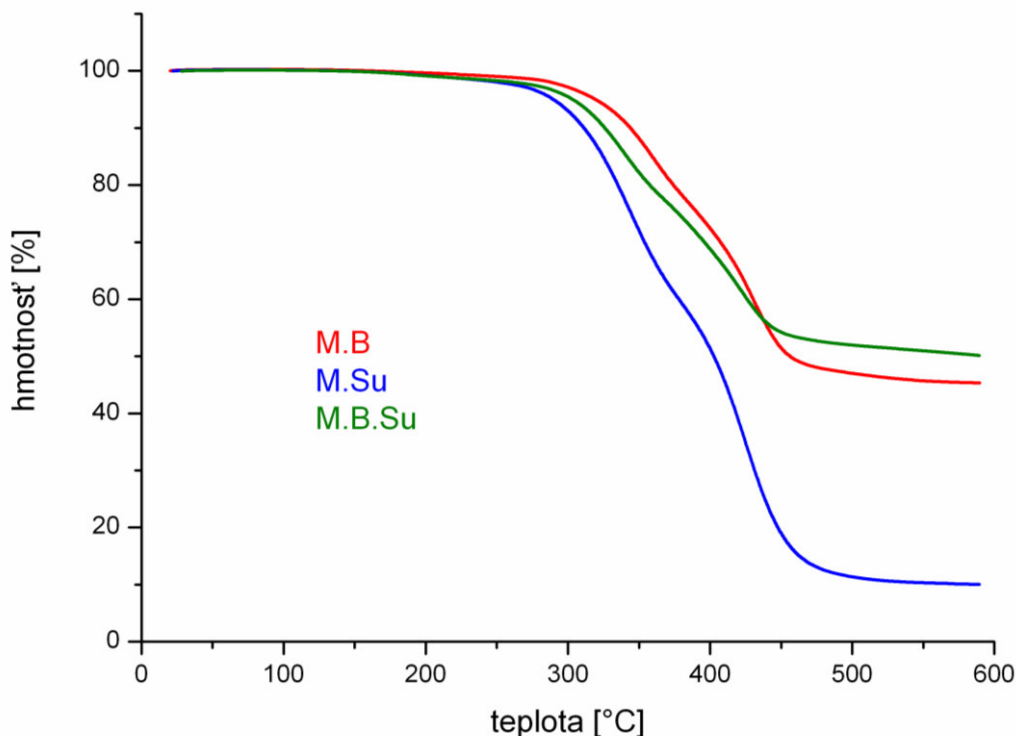
4.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrickou analýzou bol stanovený obsah Ba plniva v sade **M.B.**, obsah sklenených vlákien v sade **M.Su** a obsah Ba plniva aj sklenených vlákien v sade **M.B.Su**.

Navážky materiálov boli pripravené tak, aby obsah Ba plniva odpovedal 45 % hm. a obsah sklenených vlákien 2 % obj.

Z výsledkov analýzy (*Obrázok 13, Tabuľka 4*) vyplýva, že obsah Ba plniva je 45 % hm., a teda odpovedá teoretickej (spočítanej) hodnote. Obsah vlákien bol stanovený na 10 % hm. a následným prepočtom na 5 % obj., čo je možné vysvetliť heterogénnou povahou testovacích teliesok. Tá vyplýva z nedostatočnej dispergácie vlákien v polymérnej matrici, kedy sa vo vzorkách objavovali zhluky vlákien, ako je vidieť z obrazovej analýzy na SEM (*Obrázok 29a*). Ďalším dôvodom môže byť postup prípravy, v ktorom sa pre rovný povrch testovacieho telieska materiál vo forme pred vytvrdením prekryval tenkou priesvitnou fóliou. Pri prekrytí došlo k vytečeniu prebytočného materiálu (živice) z formy, čím došlo k zakoncentrovaniu vlákien v testovacom teliesku.

Obsah Ba plniva a sklenených vlákien v hybridných kompozitoch bol 50 % hm. Z analýzy nie je možné s istotou stanoviť, aké boli ich jednotlivé hmotnostné a objemové obsahy. Keďže však bol pri príprave vzoriek sady **M.B.Su** použitý rovnaký postup prípravy ako v prípade vzoriek sád **M.B** a **M.Su**, dá sa predpokladať obsah plniva 45 % hm. (25 % obj.) a obsah vlákien 5 % hm. (2,4 % obj.). Obsah vlákien bol teda pravdepodobne tiež zvýšený z rovnakých dôvodov jako v prípade sady **M.Su**.



Obrázok 13: TGA záznam vzoriek zo sád **M.B**, **M.Su**, **M.B.Su**.

Tabuľka 4: Obsahy plniva a vlákien v testovacích telieskach.

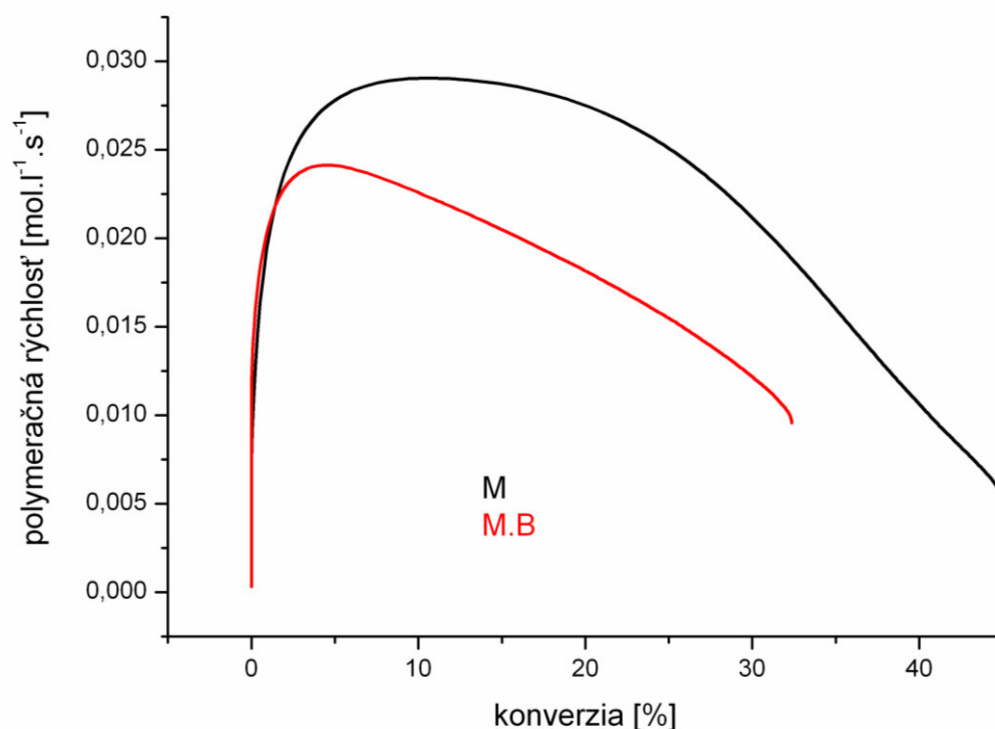
Sada	Materiál	Obsah [% hm.]	Obsah [% obj.]
M.B	Ba plnivo	45	25
M.Su	sklenené vlákna	10	5
M.B.Su	Ba plnivo a sklenené vlákna	50	-

4.2 Charakteristika vytvrdzovania matrice

4.2.1 Vplyv plniva na charakter vytvrdzovania matrice

Vytvrdzovanie použitej živice bolo charakterizované diferenčnou kompenzačnou fotokalorimetriou. Na charakterizáciu boli použité veličiny ako polymeračná rýchlosť (Rovnica 11), stupeň konverzie (Rovnica 13) a polymeračné teplo. Doba osvitú bola nastavená na 6 minút, aby simulovala podmienky vytvrdzovania vo vytvrdzovacej komore Targis Power (Kapitola 3.2.3). Z každej sady boli zmerané dve vzorky.

Obrázok 14 zobrazuje závislosť tepelného toku a stupňa konverzie na čase. K osvitú vzorky došlo v 90. sekunde a osvit bol ukončený v 450. sekunde, čím je možné vysvetliť aj výrazný nárast a pokles tepelného toku v týchto časových úsekoch.

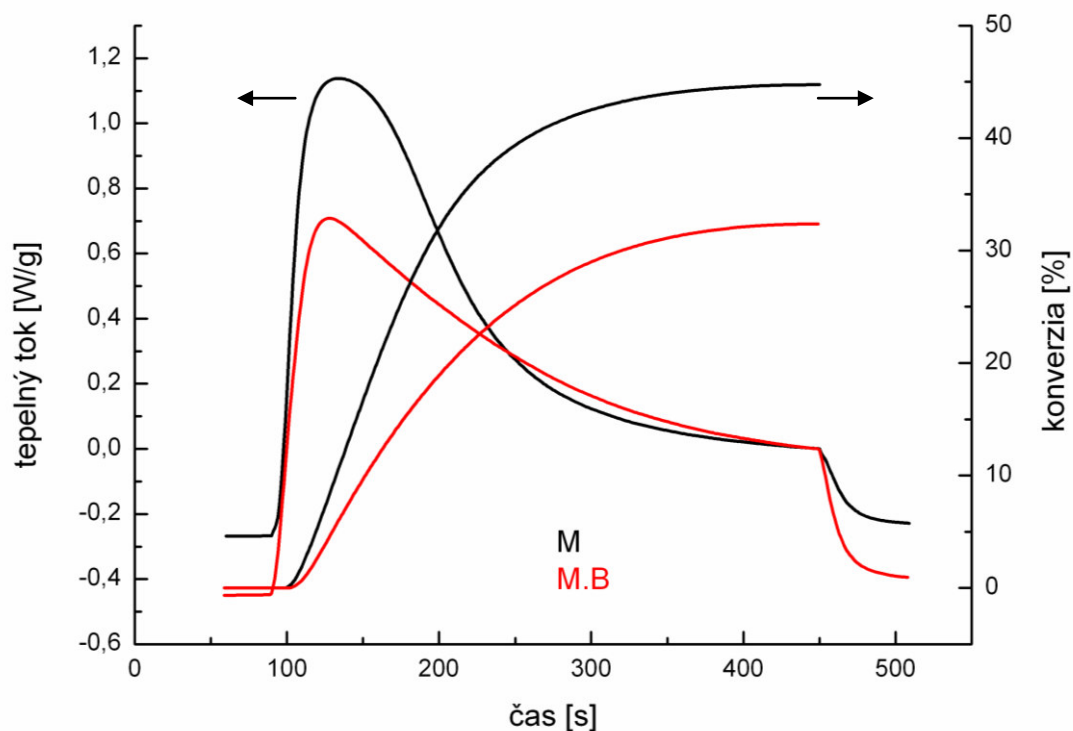


Obrázok 15 zobrazuje závislosť polymeračnej rýchlosti na stupni konverzie.

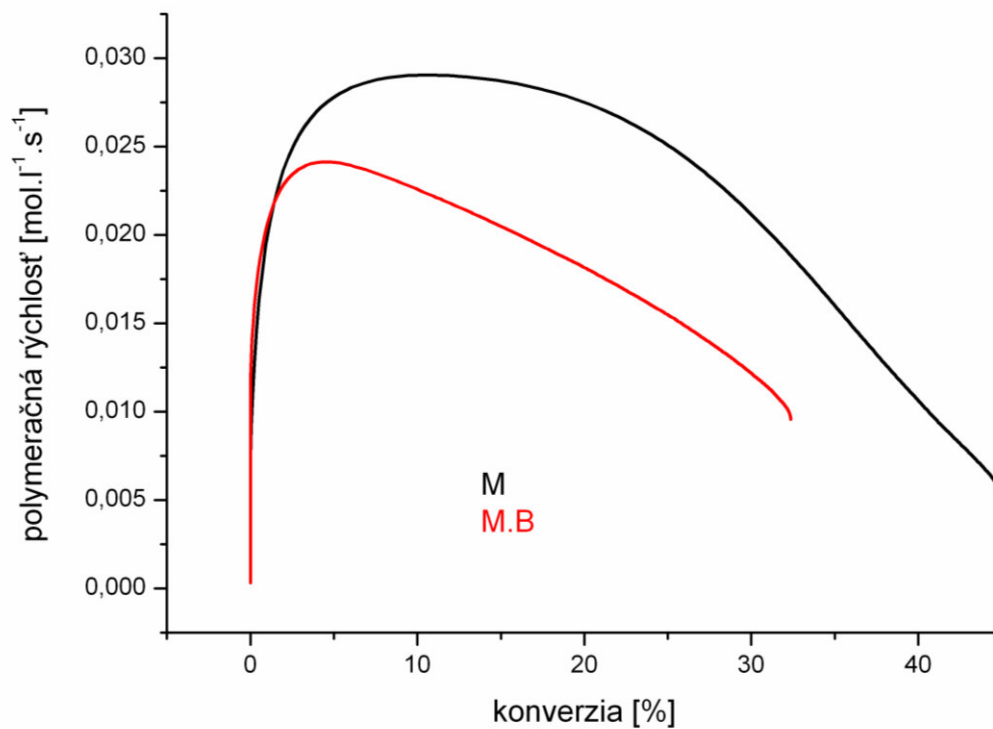
V počiatočnej fáze dochádzalo k výraznému uvoľňovaniu tepla z dôvodu vysokej polymeračnej rýchlosti. S rastúcim časom klesala rýchlosť polymerácie (aj uvoľňované teplo), pretože rástol stupeň konverzie, a teda klesal počet dvojitych väzieb schopných konverziu podstupiť.

Porovnávané boli sady **M** a **M.B**, čím sa skúmal vplyv plniva na charakter vytvrdzovania matrice. U sady s plnivom je zrejmy nižší stupeň konverzie, vývin polymeračného tepla a taktiež polymeračná rýchlosť. Jedným z dôvodov môže byť pôsobenie plniva ako deaktivátora reaktívnych dvojitych väzieb. Pridaním plniva so silanovou povrchovou úpravou do matrice dôjde k vytvoreniu tzv. mezofázy, ktorá je tvorená modifikovaným povrchom

vlákna, sieťou silanov, nezreagovanými silanmi a modifikovanou matricou. Mezofáza má väčšiu hustotu a viskozitu ako samotná bulková matrica, čo znižuje pohyblivosť reťazcov matrice a zároveň znižuje rýchlosť polymerácie a stupeň konverzie [55].



Obrázok 14: Závislosť tepelného toku a stupňa konverzie na čase.



Obrázok 15: Závislosť polymeračnej rýchlosti na konverzii.

Tabuľka 5 obsahuje hodnoty konverzie dvojitých väzieb, maximálnej polymeračnej rýchlosti a polymeračného tepla. Polymeračné teplo bolo stanovené integráciou ako plocha pod krivkou závislosti tepelného toku na čase (Obrázok 14) v programe Origin.

Tabuľka 5: Hodnoty polymeračného tepla (ΔQ), konverzie dvojitých väzieb ($P_{C=C}$) a maximálnej polymeračnej rýchlosti (R_p^{max}).

Sada	ΔQ [J·g ⁻¹]	$P_{C=C}$ [%]	R_p^{max} [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]
M	133,5	52	0,029
M.B	94,6	32	0,024

4.2.2 Charakteristiky dovytvrdzovania matrice

Charakteristiky dovytvrdzovania už raz vytvrdených vzoriek boli skúmané rovnakou metódou. Išlo o vzorky vytvrdené vo vytvrdzovacej komore Targis Power po dobu 6 minút a následne ponechané voľne na svetle. Dve hodiny po príprave trámčekov bola prevedená DSC analýza na skúmanie charakteru ich dovytvrdzovania. Ďalšia analýza bola prevedená na vzorkách, ktoré boli šesť hodín od vytvrdenia.

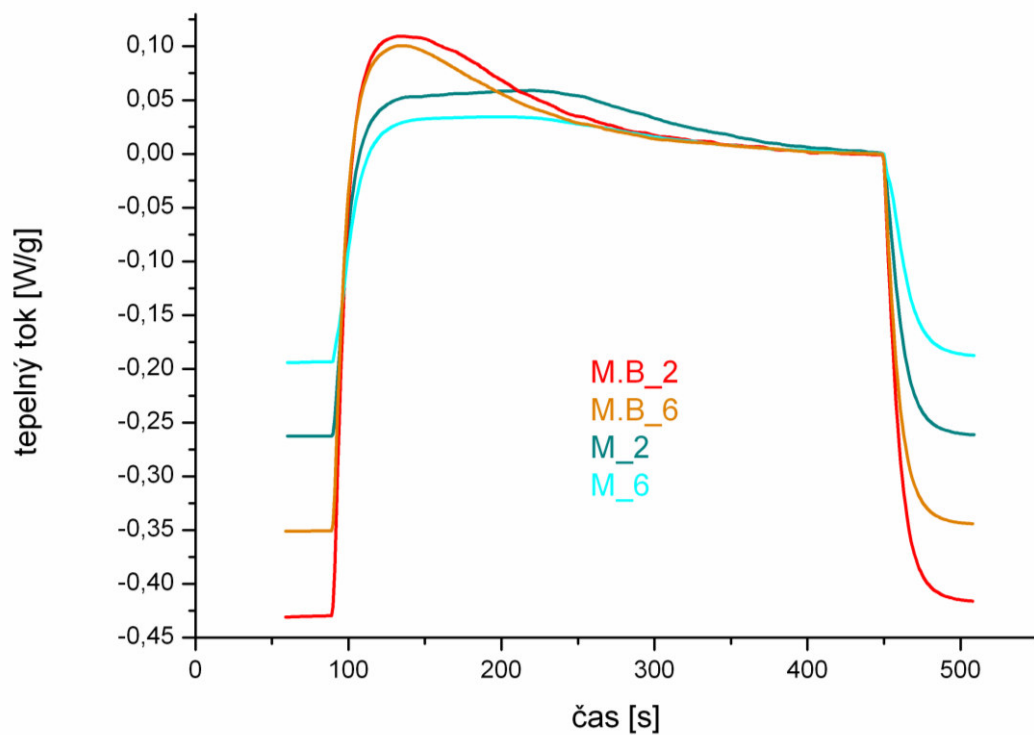
Pri už vytvrdených vzorkách je možné pozorovať zvýšenú mieru dovytvrdzovania vo vzorkách typu **M.B**. Prejavilo sa to vyššou hodnotou uvoľneného polymeračného tepla (Obrázok 16), vyšším stupňom konverzie (Obrázok 17), a aj vyššou hodnotou maximálnej polymeračnej rýchlosti (Obrázok 18). Príčinou bol pravdepodobne fakt, že matrica je citlivejšia na svetlo a počas časovej medzery medzi vytvrdením a analýzou došlo k dovytvrdzeniu na dennom svetle, takže pri následnej analýze bolo jej vytvrdzovanie menej intenzívne než v prípade vzoriek s Ba plnivom. U vzoriek s Ba plnivom pravdepodobne nedochádzalo počas časovej medzery na dennom svetle k výraznému vytvrdzovaniu a došlo k nemu až po intenzívnom ožiarení počas DSC analýzy.

Zo závislostí tepelného toku a konverzie na čase je taktiež zrejmé, že po šiestich hodinách od vytvrdenia došlo počas DSC analýzy k dovytvrdzovaniu v menšej miere ako v prípade vzoriek meraných dve hodiny po vytvrdení.

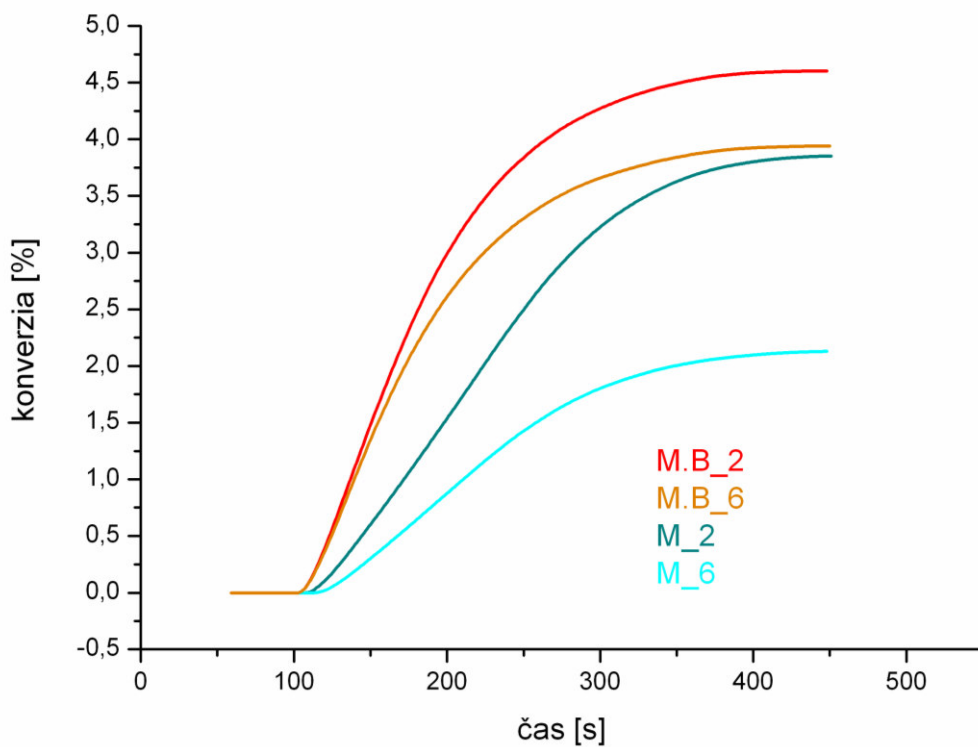
Výsledky analýzy sú zhrnuté v Tabuľke 6.

Tabuľka 6: Charakteristiky dovytvrdzovania vzoriek zo sád **M** a **M.B**.

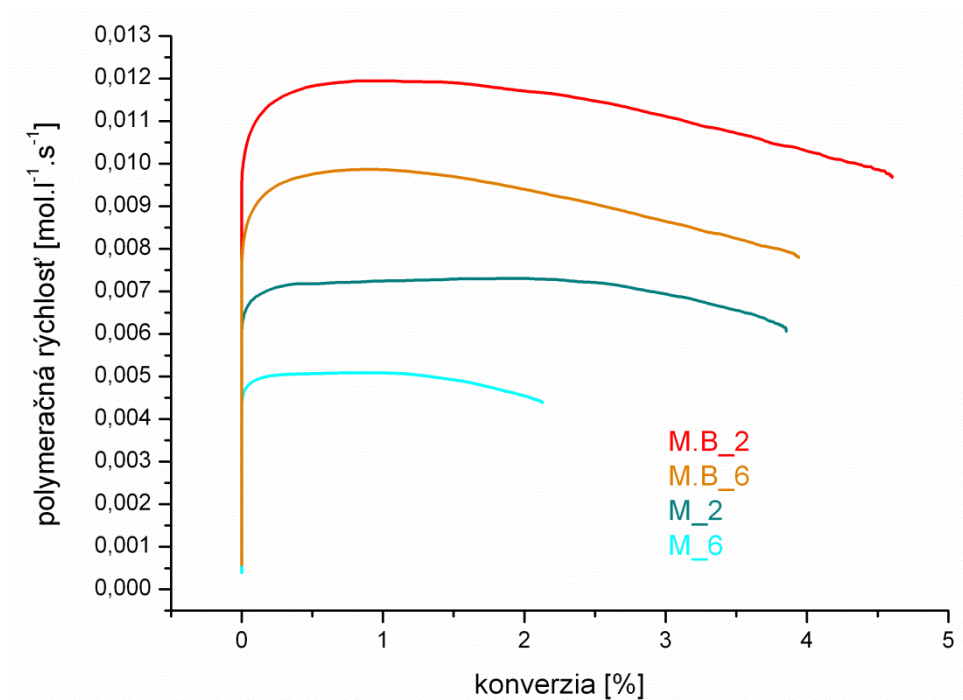
Sada	Čas po vytvrdení [hod]	zv- ΔQ [J·g ⁻¹]	zv- $P_{C=C}$ [%]	zv- R_p^{max} [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]
M	2	11,5	4	0,007
	6	6,3	2	0,005
M.B	2	13,7	5	0,012
	6	11,7	4	0,010



Obrázok 16: Závislosť tepelného toku na čase vytvrdených vzoriek.



Obrázok 17: Závislosť konverzie na čase vytvrdených vzoriek.



Obrázok 18: Závislosť polymeračnej rýchlosti na konverzii vytvrdených vzoriek.

4.3 Meranie mechanických vlastností

4.3.1 Modul pružnosti, pevnosť v ohybe a ťažnosť

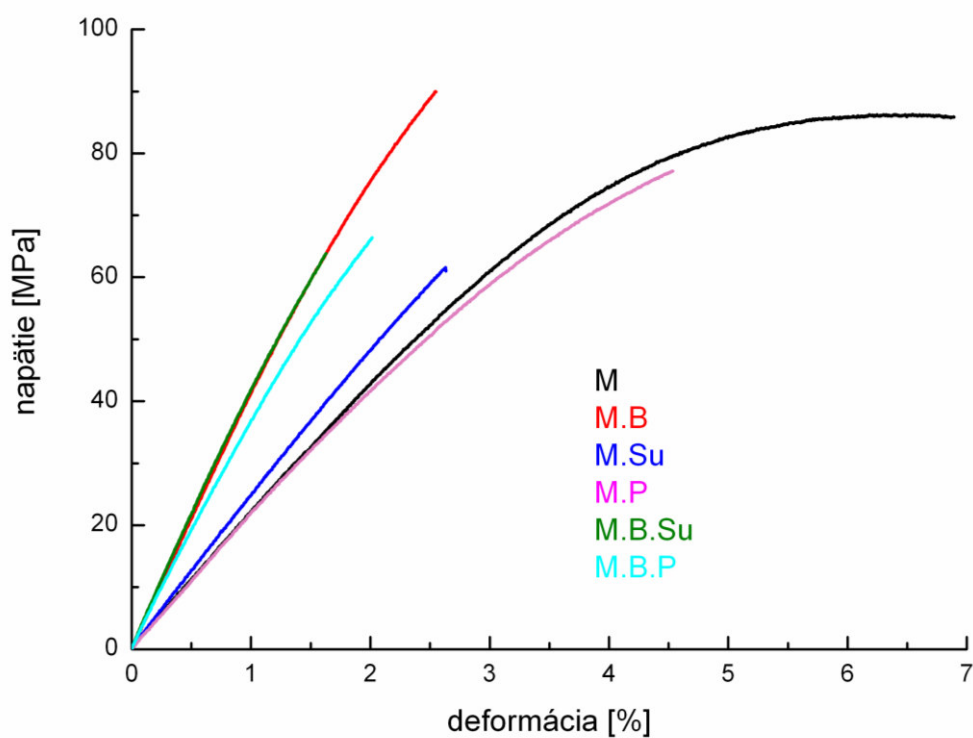
Modul pružnosti, pevnosť v ohybe a ťažnosť boli stanovené ohybovou skúškou testovacích teliesok v trojbodovom usporiadaní. U každej sady bolo zmeraných 5 vzoriek, výsledky boli spriemerované a bola vypočítaná smerodajná odchýlka. Charakteristické krivky závislosti napätia na deformácii je možné vidieť na Obrázku 19..

U sád obsahujúcich bárnaté plnivo (**M.B**, **M.B.Su**, **M.B.P**) je zrejмый posun modulu pružnosti smerom k vyšším hodnotám. Krátke vlákna, či už sklenené alebo PAN k modulu pružnosti nijako výrazne neprispievali a rozdiel medzi jednotlivými sadami bez plniva (**M.**, **M.Su**, **M.P**) je v medziach chyby merania.

Ako sada s najvyššou hodnotou pevnosti sa javila **M**, teda čistá matrica. U sád s PAN vláknami môže byť dôvodom nižšej hodnoty pevnosti slabá adhézia k matrici, ktorá jednak vyplýva z ich chemickej štruktúry, a taktiež z toho, že neboli nijako povrchovo upravené. K nedostatočnému vystužujúcemu efektu prispievala aj prítomnosť zhlukov vlákien. Keďže značná časť vlákien nebola matricou zmáčaná, nemohlo ani dochádzať k prenosu napätia z matrice. U sklenených vlákien bola adhézia zlepšená silanizáciou (patrne z Obrázka 28b), avšak aj v týchto vzorkách dochádzalo k vzniku zhlukov. Mechanické vlastnosti môže zhoršiť aj prítomnosť mezofázy. Širšia sieť silanov, ktorá je jej súčasťou a nevykazuje dobré mechanické vlastnosti, môže v prípade namáhania predstavovať najslabšie miesto náchylné k porušeniu väzieb. Okrem adhézie zohráva významnú úlohu aj orientácia vlákien. V prípade, že vlákna neboli ku smeru namáhania vhodne orientované, k zlepšeniu pevnosti neprispievali.

Najvyššiu hodnotu ťažnosti vykazovali sady **M** a **M.P**. Prídavkom anorganického zložky do kompozitu bola ťažnosť materiálu výrazne znížená.

Výsledky ohybovej skúšky sú zhrnuté v Tabuľke 7.



Obrázok 19: Graf závislosti napätia na deformácii pri ohybovej skúške v trojbodovom usporiadaní.

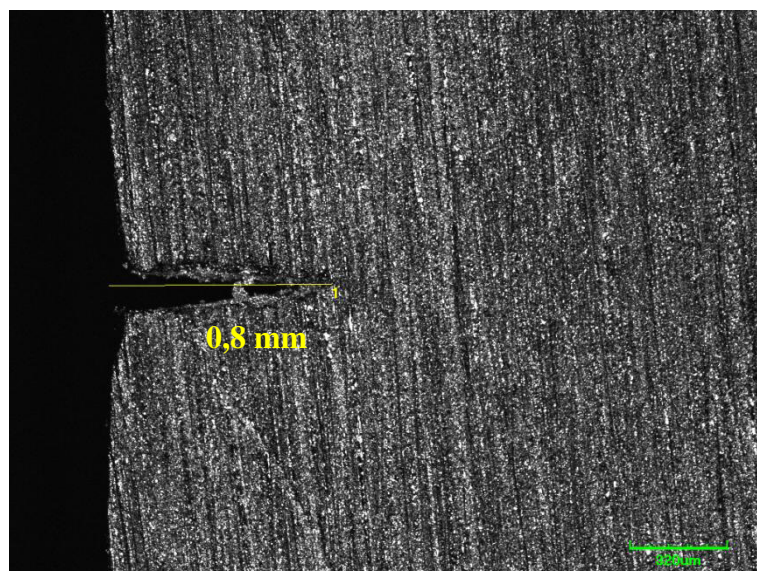
Tabuľka 7: Výsledky ohybovej skúšky v trojbodovom usporiadaní.

Sada	σ [MPa]	smodch [MPa]	smodch [%]	E modul [GPa]	smodch [GPa]	smodch [%]	ε_{Fmax} [%]	smodch [%]	smodch [%]
M	87	3	3	2,3	0,1	1,5	6,6	0,1	1,5
M.B	91	6	7	4,1	0,4	9,0	2,5	0,3	12,7
M.Su	58	7	11	2,5	0,3	12,2	2,4	0,3	13,1
M.P	73	5	6	2,2	0,2	8,8	4,3	0,6	14,2
M.B.Su	64	7	11	4,4	0,1	2,3	1,7	0,3	17,1
M.B.P	67	8	12	3,8	0,2	6,2	2,1	0,2	11,5

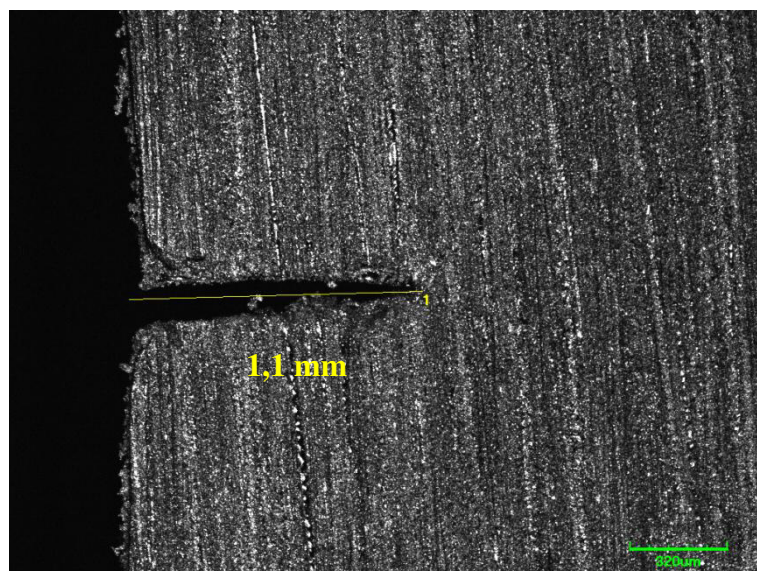
4.3.2 Lomová húževnatosť

Pre stanovenie lomovej húževnatosti bolo pre každú sadu zmeraných po 5 vzoriek s veľkosťami vrubu 0,8 mm, 1,1 mm a 1,65 mm. Vzorky boli merané v trojbodovom ohybe.

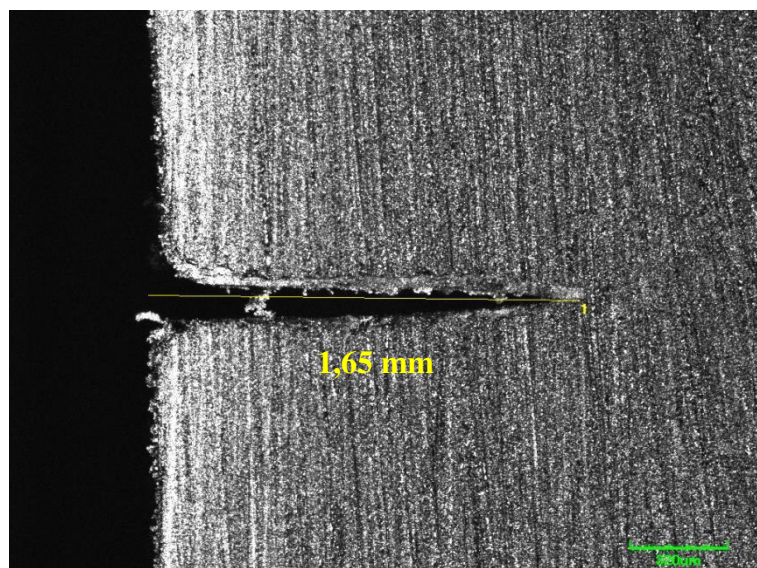
Veľkosti vrubu boli najskôr zmerané konfokálnym laserovým mikroskopom a s menšími odchýlkami zodpovedali veľkostiam, na ktoré boli pripravené formy. Snímky z mikroskopu je možné vidieť na *Obrázku 20–22* a ide o sadu **M**, teda čistú matricu.



Obrázok 20: Detail hĺbky vrubu 0,8 mm.

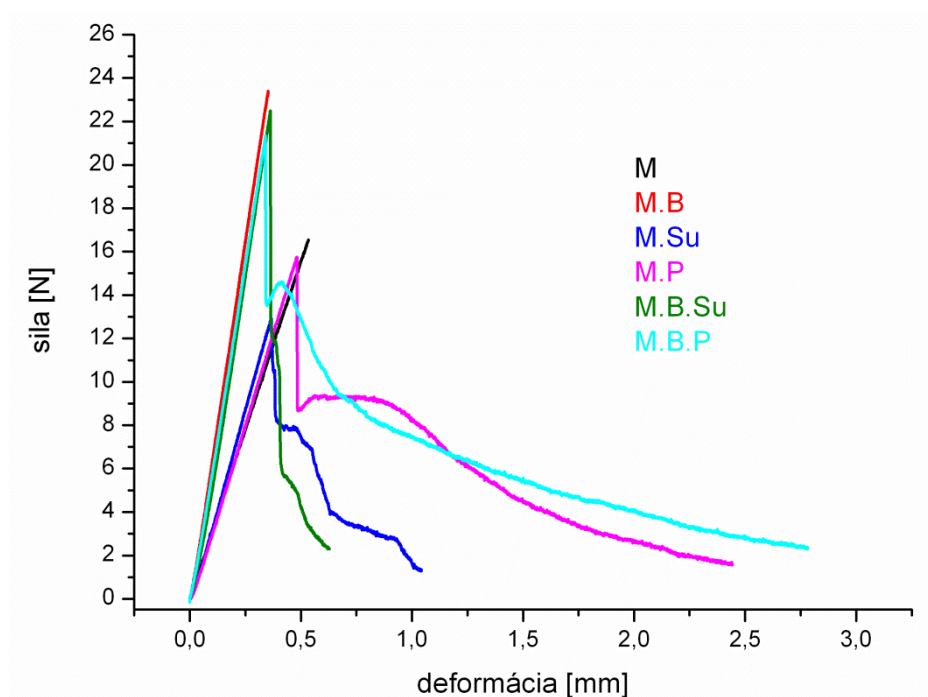


Obrázok 21: Detail hĺbky vrubu 1,1 mm.



Obrázok 22: Detail veľkosti vrubu 1,65 mm.

Na Obrázku 23 je možné vidieť charakteristické krivky závislosti sily na deformácii pri ohybovej skúške v trojbodovom usporiadaní pre vzorky typu SENB s veľkosťou vrubu 1,1 mm. Z týchto závislostí boli ďalej stanovované K_c a G_c .



Obrázok 23: Krivky závislosti sily na deformácii pri stanovovaní lomovej húževnatosti.

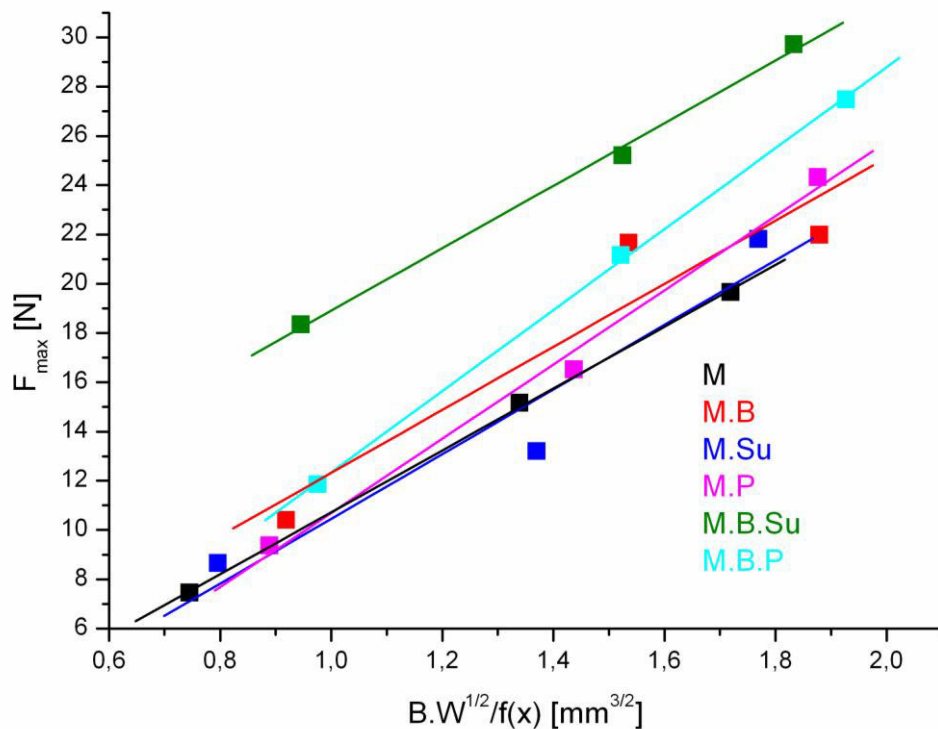
Faktor intenzity napätia K_c bol stanovený podľa Rovníc 5 a 6 ako smernica zo závislosti F_{max} na parametre $\frac{h \cdot \sqrt{b}}{f(x)}$ (Obrázok 24) a následne bol prepočítaný na jednotky $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$. Ako je uvedené v Tabuľke 9, pre jednotlivé sady sú výsledky K_c veľmi podobné. Dôvodom je

citlivosť K_c k veličine F_{max} , ktorá je pre všetky sady podobná. Na hodnotu K_c ešte vplýva priebeh iniciácie trhliny, ktorý je podľa ohybových kriviek (Obrázok 23) taktiež veľmi podobný.

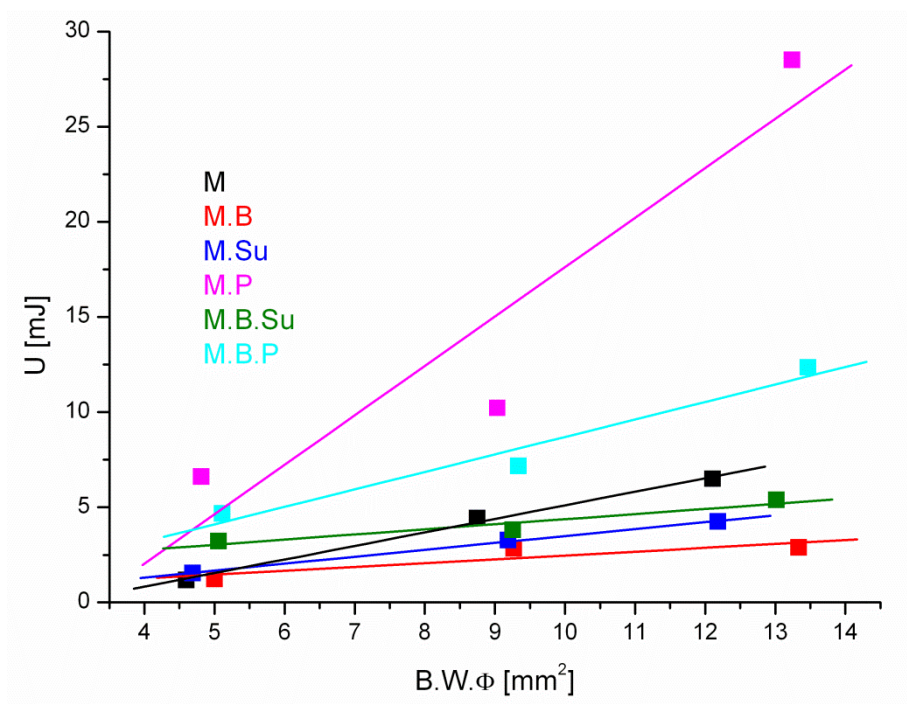
Kritická hodnota rýchlosti uvoľňovania elastickej energie G_c bola vypočítaná na základe Rovnice 7 ako smernica závislosti rázovej energie U na parametre $h \cdot b \cdot \Phi$ (Obrázok 25). Rázová energia bola vypočítaná ako plocha pod krivkou závislosti sily na deformácii (Obrázok 23).

Najvyššiu hodnotu G_c , ktorá je vlastne hnacou silou trhliny vykazovala sada **M.P.** Vlákna k jej vysokej hodnote prispievali svojim správaním pri šírení trhliny (propagácii). Najskôr dochádzalo k narúšaniu väzby medzi vláknami a matricou a následne k ich vyťahovaniu. Na SEM snímkach je taktiež zrejماً ich fibrilácia (Obrázok 32, Obrázok 36b). Fibrily pri lome absorbujú časť energie a najskôr dochádza k ich lomom a až následne k lomu samotného materského vlákna. Podobne sa správajú aj vzorky sady **M.B.P.**, kedy PAN vlákna výrazne prispievajú k vysokej hodnote G_c aj napriek prítomnosti Ba plniva, ktoré hodnotu G_c znižuje.

U sád **M** a **M.B** je zrejмый krehký lom. Prídavok Ba plniva skrehčuje každú sadu, v ktorej sa nachádza. Taktiež sklenené vlákna majú na matricu skrehčujúci účinok.



Obrázok 24: Graf závislosti F_{max} na parametri vzťahujúcom sa na geometriu vzorky.



Obrázok 25: Graf závislosti rázovej energie na parametri $B \cdot W \cdot \Phi$.

Tabuľka 8: Rovnice regresie, na základe ktorých boli vypočítané hodnoty K_c a G_c .

K_c			G_c	
sada	Rovnica regresie	R ²	Rovnica regresie	R ²
M	$y = 12,56 \cdot x - 1,84$	0,996	$y = 0,71 \cdot x - 2,01$	0,995
M.B	$y = 12,78 \cdot x - 0,46$	0,890	$y = 0,20 \cdot x + 0,45$	0,787
M.Su	$y = 13,12 \cdot x - 2,66$	0,924	$y = 0,36 \cdot x - 0,14$	0,998
M.P	$y = 15,06 \cdot x - 4,37$	0,992	$y = 2,60 \cdot x - 8,34$	0,868
M.B.Su	$y = 12,68 \cdot x + 6,22$	0,996	$y = 0,27 \cdot x + 1,69$	0,919
M.B.P	$y = 16,44 \cdot x - 4,08$	0,999	$y = 0,91 \cdot x - 0,48$	0,958

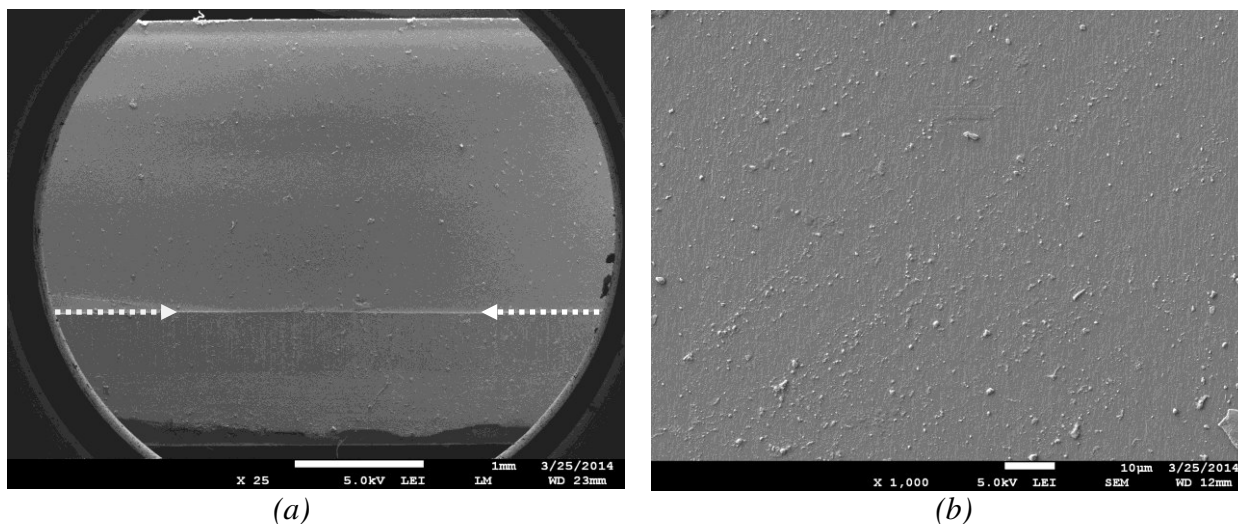
Tabuľka 9: K_c a G_c pre jednotlivé sady.

Sada	K_C [MPa·m^{-1/2}]	G_C [kJ·m⁻²]
M	0,40 ± 0,01	0,71 ± 0,05
M.B	0,40 ± 0,14	0,20 ± 0,10
M.Su	0,42 ± 0,12	0,36 ± 0,02
M.P	0,48 ± 0,04	2,60 ± 1,01
M.B.Su	0,40 ± 0,02	0,27 ± 0,08
M.B.P	0,52 ± 0,01	0,91 ± 0,20

4.4 Morfológia lomových plôch

- **M**

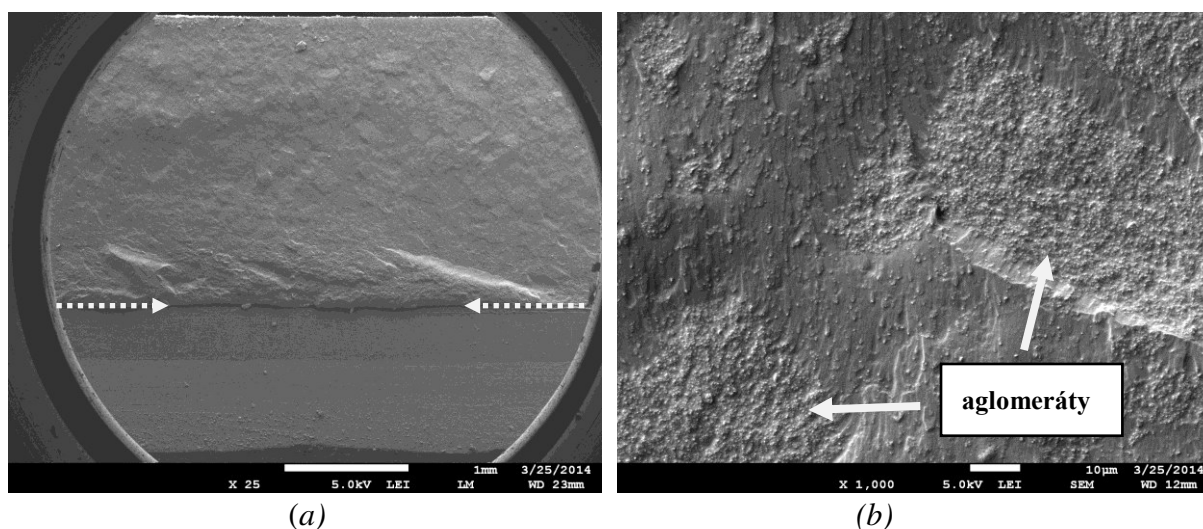
Lomovú plochu vzorky pozostávajúcej z čistej matrice je možné vidieť na *Obrázku 26*. Lomová plocha je hladká a v spodnej časti je vidieť odtlačok po žiletke, pričom šípky vyznačujú oblasť, kde končí odtlačok žiletky a začína lomová plocha (koreň trhliny). Snímky sú uvedené pre porovnanie s ostatnými lomovými plochami.



Obrázok 26: Lomová plocha vzorky typu M.

- **M.B**

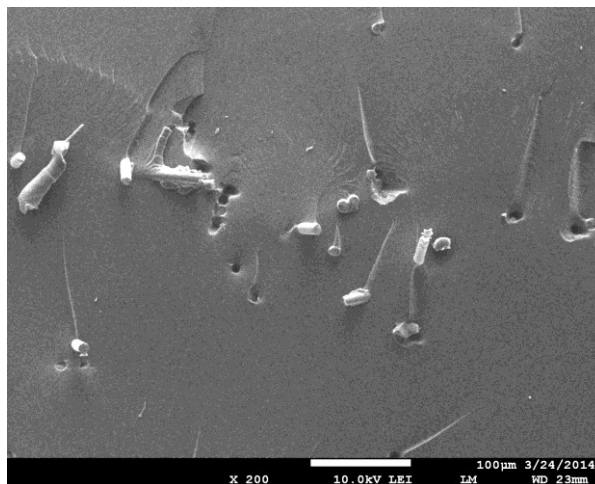
Celkový pohľad na lomovú plochu poskytuje *Obrázok 27a*. Lomová plocha je hladká a má charakter krehkého lomu, čo potvrdzujú aj napätovo-deformačné krivky pri ohybových skúškach (*Obrázok 19*). Šípkami je vyznačené rozhranie lomovej plochy a plochy odtlačku žiletky. Na *Obrázku 27b* je možné vidieť aglomeráty plniva, ktorých veľkosť sa pohybuje v desiatkach mikrometrov. Fakt, že aglomeráty sú tvorené použitým Ba plnivom, bol overený EDS analýzou (viď príloha).



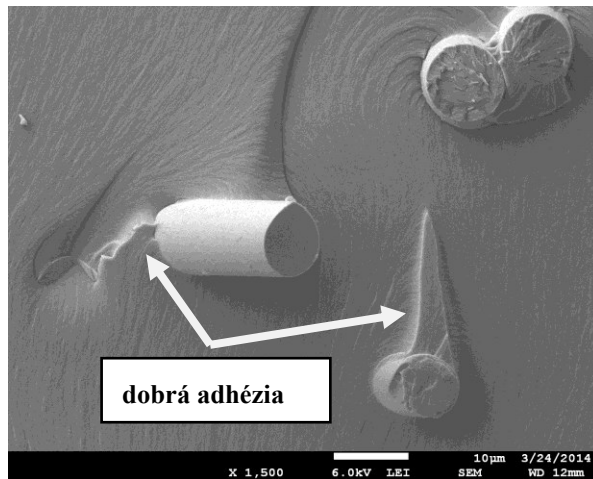
Obrázok 27: Lomová plocha vzorky typu M.B.

- **M.Su**

Obrázok 28 zobrazuje lomovú plochu testovacej vzorky typu **M.Su**, teda matrice so silanizovanými vláknami. Z tejto prehľadovej snímky je vidieť nerovnomernú distribúciu vlákien. Na snímke je taktiež vidieť prázdne miesta po vytiahnutých vláknach. Dobrá adhézia upravených vlákien je zrejmá z Obrázka 28b. Svedčí o nej charakter matrice v okolí vlákna a veľkosť vlákna vytiahnutá z matrice. U neupravených alebo PAN vlákien je možné pozorovať oveľa väčšiu vytiahnutú časť vlákna.



(a)

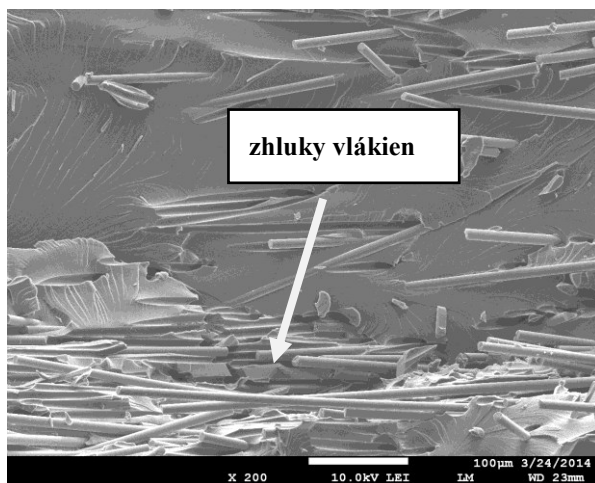


(b)

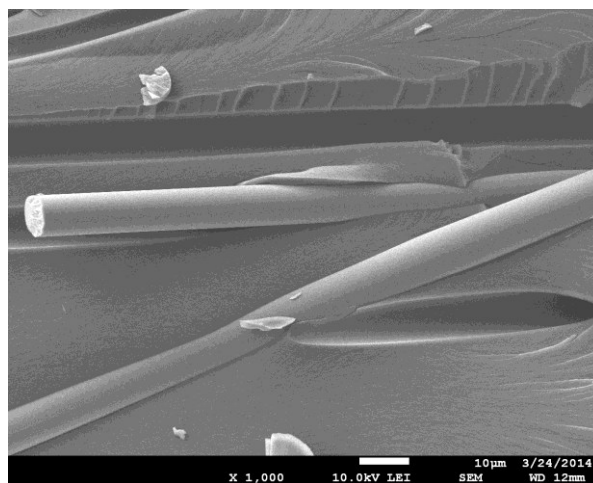
Obrázok 28: Lomová plocha vzorky typu **M.Su**.

- **M.Sn**

U vzoriek typu **M.Sn** boli sklenené vlákna pred vložením do matrice premyté acetónom, ale neboli povrchovo upravované. Na Obrázku 29a je vidieť nerovnomernú distribúciu vlákien vo vzorke. Pri lome dochádzalo k oveľa masívnejšiemu vyťahovaniu vlákien, čo dokazuje oveľa dlhšia časť vytiahnutého vlákna ako v prípade vzoriek typu **M.Su**. Na Obrázku 29b je detailnejší záber vytiahnutého vlákna. Zo snímku detailu rozhrania vlákna a matrice (Obrázok 30) je zrejmá slabá adhézia.

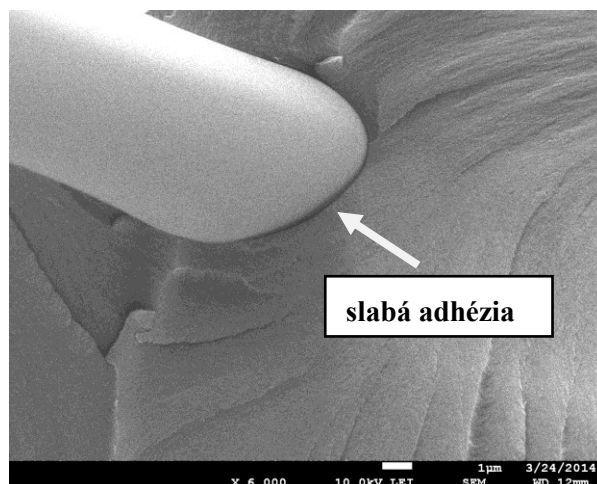


(a)



(b)

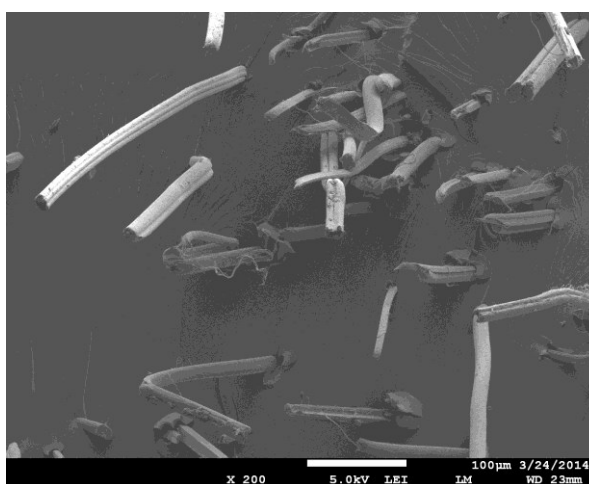
Obrázok 29: Lomová plocha vzorky typu **M.S**



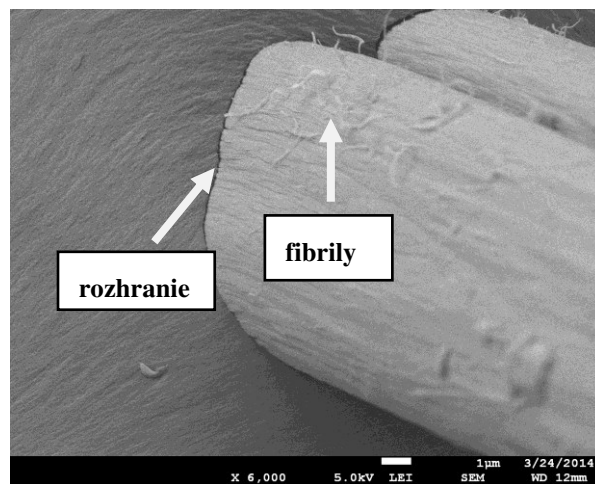
Obrázok 30: Detail rozhrania vlákna a matrice vzorky typu M.Sn.

- **M.P**

Obrázok 31 ilustruje lomovú plochu vzoriek typu **M.P** s pomerne dlhými časťami vytiahnutých vlákien. Distribúcia vlákien je opäť nerovnomerná a ako je zrejmé z Obrázka 32, adhézia vlákna k matrici je slabá, pretože PAN vlákna neboli pred vložením do matrice nijako upravené. Obrázok 32 taktiež poskytuje informáciu o vzhľade vlákna po vytiahnutí z matrice. Na jeho povrchu dochádza k vzniku fibril pozdĺž vlákna v dôsledku oteru o matricu. Tieto fibrily prispievajú k vysokej hodnote G_c ako je diskutované v Kapitole 4.3.2. PAN vlákna sú v porovnaní so sklenenými pomerne mäkké a menej oteruvzdorné, čo je dôvodom ich fibrilácie a plastickej deformácie pri lome.

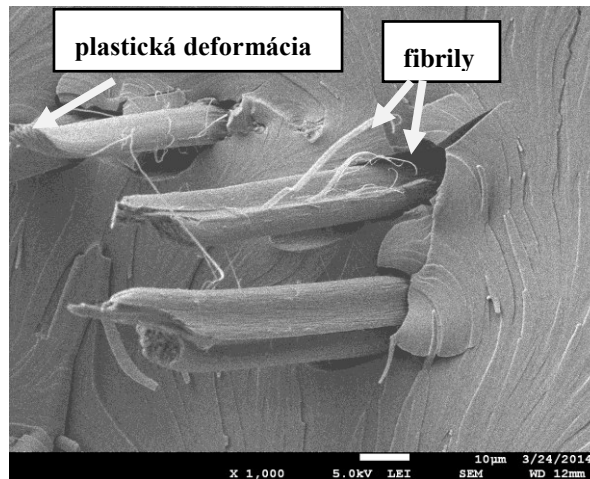


(a)



(b)

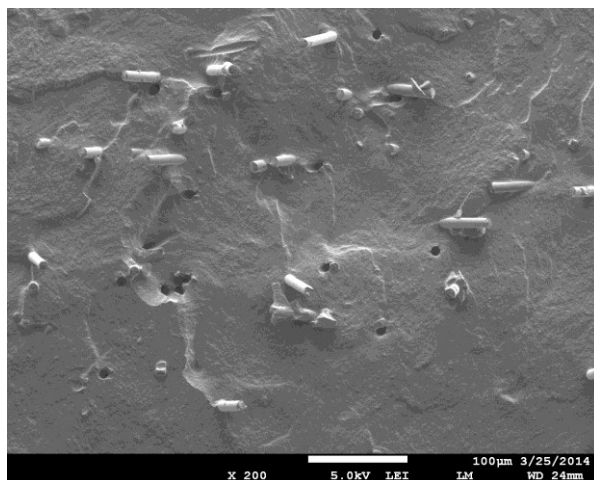
Obrázok 31: Lomová plocha vzorky typu M.P.



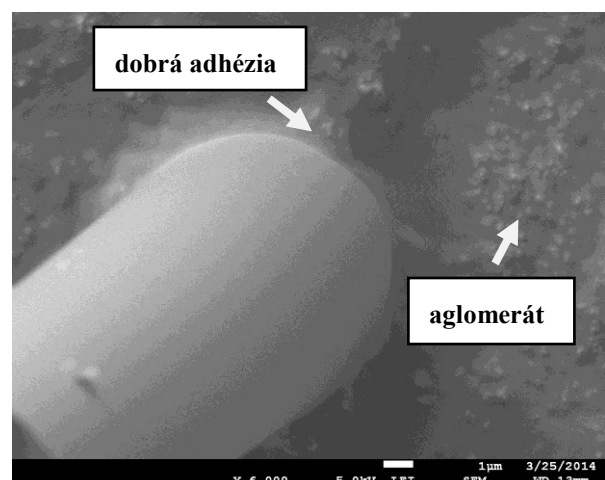
Obrázok 32: Lomová plocha vzorky typu M.P.

- **M.B.Su**

U vzoriek tejto sady sú na lomovej ploche patrné diery po vytiahnutých vláknach. Je teda zrejmé, že aj u silanizovaných vlákien dochádzalo k vytáhovaniu. Príčinou môže byť nedostatočná silanizácia vlákien, ktorú je vzhľadom na zhluky vlákien možné očakávať. Ďalšou príčinou môže byť širšia sieť silanov na povrchu vlákien (súčasť mezofázy), ktoré nevykazujú dobré mechanické vlastnosti a v prípade namáhania predstavujú najslabšie miesto náchylné k porušeniu väzieb. Na Obrázku 33b je nasnímané vlákno s dobrou adhéziou a aglomerát Ba plniva.



(a)

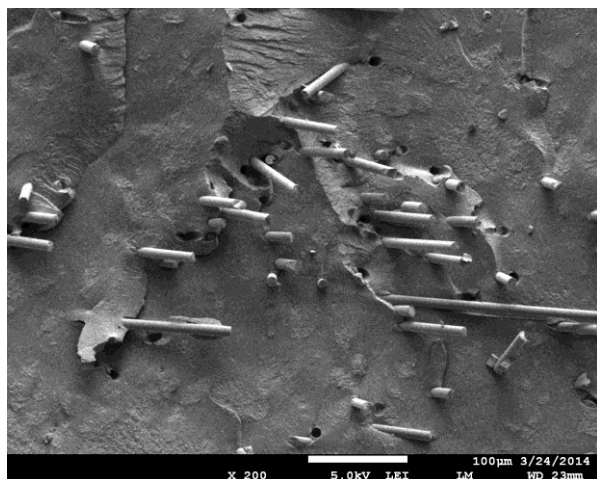


(b)

Obrázok 33: Lomová plocha vzorky typu M.B.Su.

- **M.B.Sn**

Lomovú plochu vzorky typu **M.B.Sn** je možné vidieť na *Obrázku 34*. Slabá adhézia neupravených vlákien je zrejmá ako z dĺžky vytiahnutých vlákien, tak aj z charakteru rozhrania. *Obrázok 35* je detail vlákna na *Obrázku 34b*.

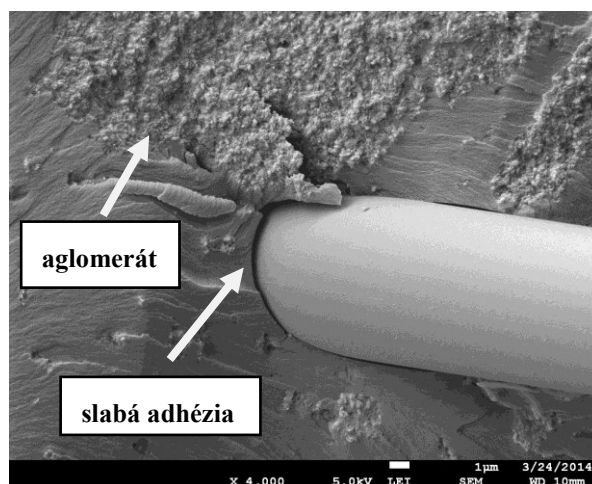


(a)



(b)

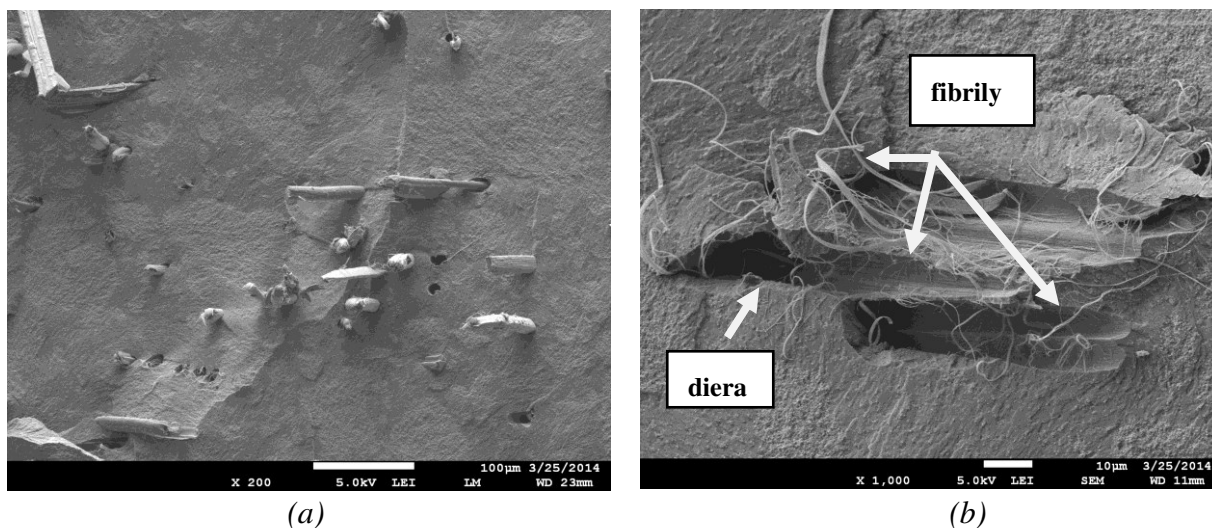
Obrázok 34: Lomová plocha vzorky typu M.B.Sn.



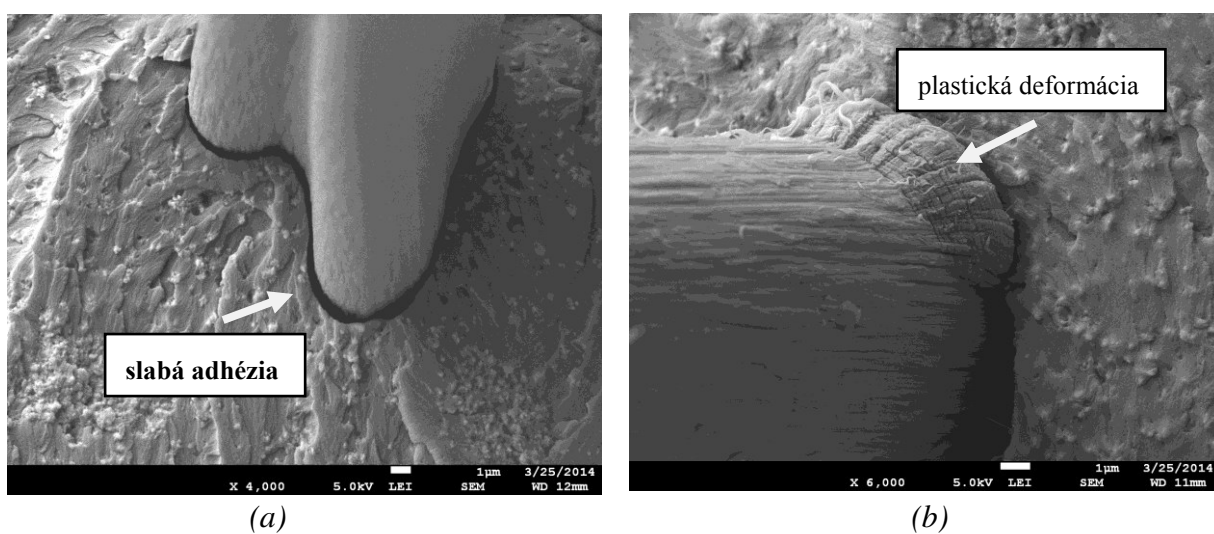
Obrázok 35: Lomová plocha vzorky typu M.B.Sn.

- **M.B.P**

Lomová plocha sady **M.B.P** má podobný charakter ako u sady **M.P**. Taktiež dochádza k vyťahovaniu vlákien, ich plastickej deformácii a fibrilácii. Rovnako je patrná nedostatočná adhézia vlákna k matrici (*Obrázok 37*).



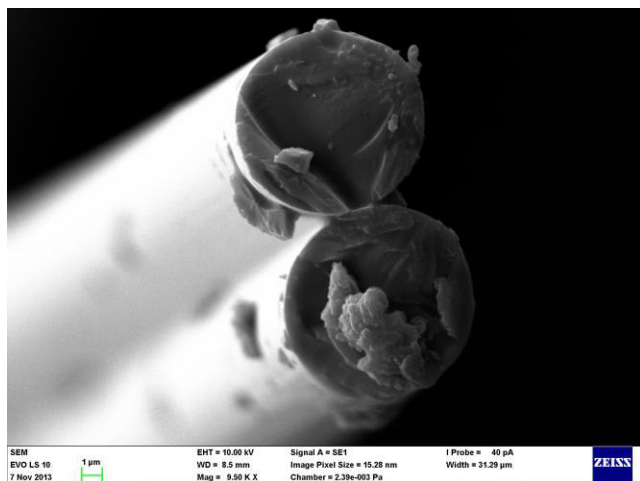
Obrázok 36: Lomová plocha vzorky typu M.B.P



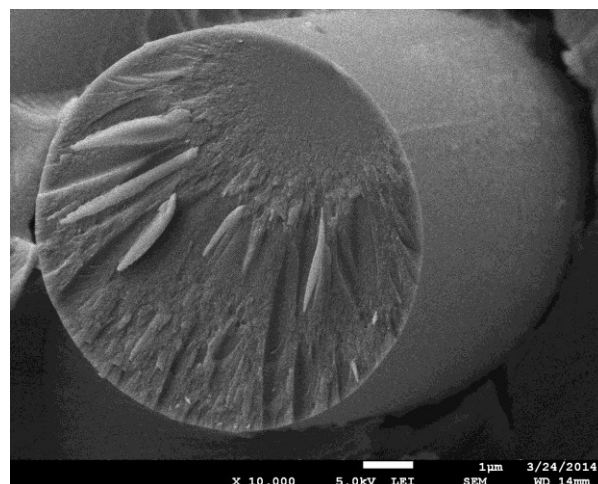
Obrázok 37: Lomová plocha vzorky typu M.B.P.

- **Vlákná**

Charakter konca skleneného vlákna je možné vidieť na *Obrázku 38*. Vláknó na *Obrázku 38a* bolo nasnímané pred vložením do kompozitného materiálu. Vláknó na *Obrázku 38b* sa nachádza v lomovej ploche vzorky. Keďže použité sklenené vlákna boli na svoju konečnú dĺžku nasekané ešte vo výrobe, nie je ich možné odlišiť od zlomených vlákien v lomovej ploche. Inými slovami, nie je možné rozpoznať, či koniec vlákna je pôvodný, alebo vznikol zlomením vlákna na lomovej ploche.



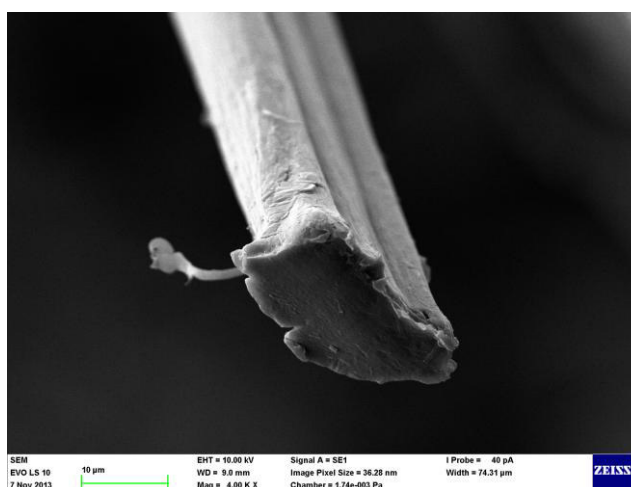
(a)



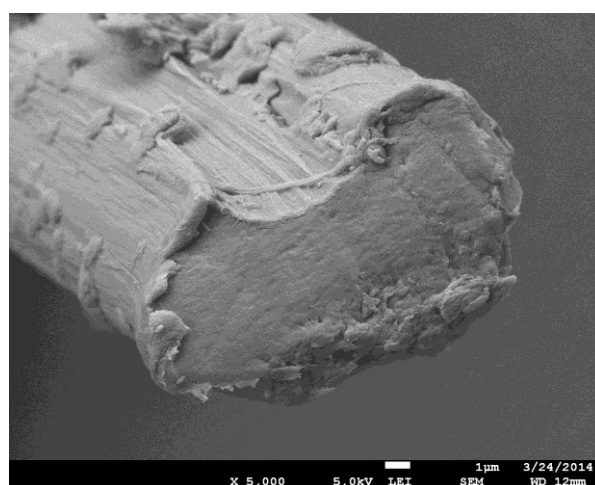
(b)

Obrázok 38: Charakter koncov sklenených vlákien.

Na rozdiel od sklenených vlákien, u PAN vlákna je zreteľný rozdiel medzi pôvodným koncom a koncom, ktorý vznikol pretrhnutím. Vláknó na *Obrázku 39a* bolo nasnímané pred vložením do kompozitného materiálu. Koniec vlákna má hladký povrch, rovnako ako vlákno na *Obrázku 39b*, ktoré pochádza z lomovej plochy vzorky. Na základe toho je možné usudzovať, že na *Obrázku 39b* je pôvodný koniec vlákna a k jeho odhaleniu došlo vytiahnutím z polymérnej matrice. *Obrázok 40* zachytáva koniec vlákna, na ktorom je viditeľná pokročilá fibrilácia a pretrhnutie. Pri lámaní vzorky teda došlo nielen k vytáhovaniu ale aj pretrhnutiu vlákna.

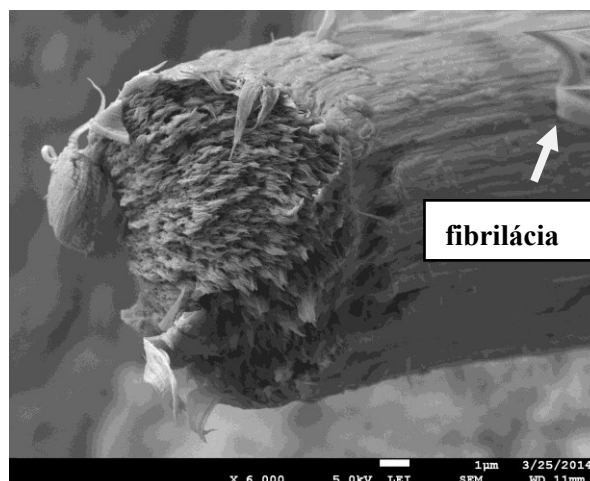


(a)



(b)

Obrázok 39: Charakter koncov PAN vlákien.



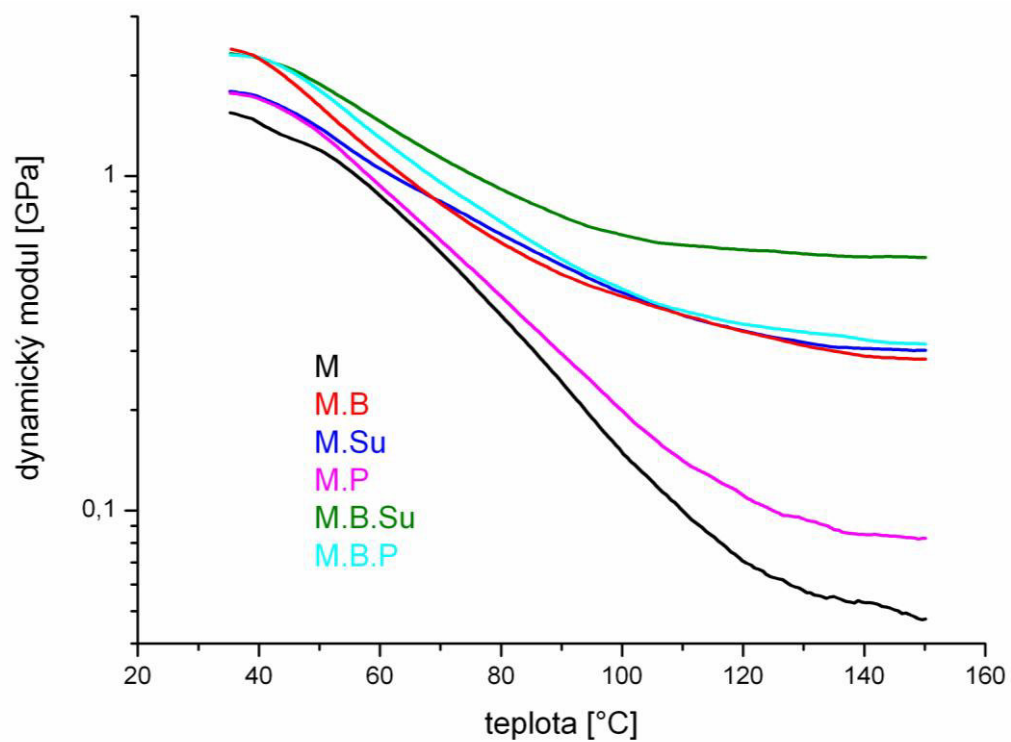
Obrázok 40: Charakter konca PAN vlákna.

4.5 Viskoelastické vlastnosti

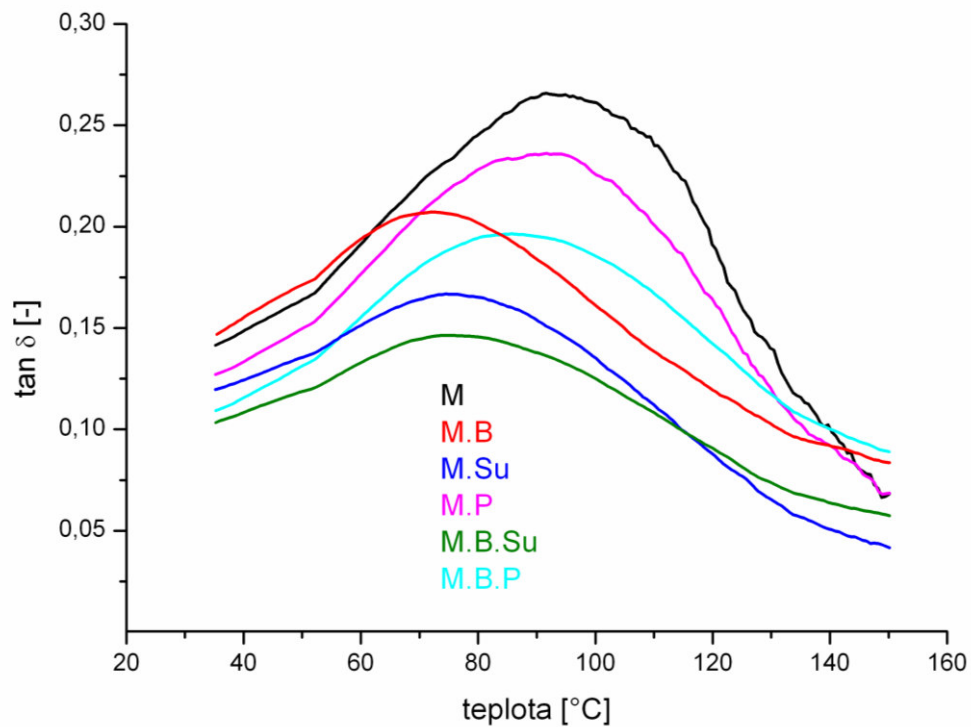
Viskoelastické vlastnosti kompozitov boli merané dynamicko-mechanickou analýzou. Cieľom merania bolo zistiť, ako jednotlivé komponenty kompozitu ovplyvňujú viskoelastické vlastnosti materiálu. Modifikáciou matrice Ba plnivom alebo vláknami dochádza k posunu kriviek závislostí dynamického modulu na teplote smerom k vyšším hodnotám (Obrázok 41). Potvrďuje to vystužujúci efekt plniva aj vlákien, na ktoré je prenášaná časť napätia. S rastúcou teplotou dochádza k poklesu hodnoty dynamického modulu, pričom v prítomnosti anorganickej zložky (**M.B**, **M.Su**, **M.B.P**, **M.B.Su**) je pokles dynamického modulu menej výrazný než v prípade sád **M** a **M.P**. Najmenší pokles hodnoty dynamického modulu je možné pozorovať u sady **M.B.Su**, ktorá má najväčší podiel anorganickej zložky, a teda materiál je stabilnejší pri vyšších teplotách.

Obrázok 42 popisuje závislosť $\tan \delta$ na teplote. Prídavkom anorganickej zložky do matrice (Ba plnivo, sklenené vlákna) dochádza k posunu maxima píku (T_g) smerom k nižším teplotám. Príčinou môžu byť defekty v testovacích vzorkách vo forme vzduchových bublín, ktoré znižujú teplotu skelného prechodu. Posun môže taktiež súvisieť so silanovou povrchovou úpravou Ba plniva a sklenených vlákien a vznikom mezofáze. Tá je tvorená molekulami silanu (zosieťovanými a aj nezreagovanými), modifikovaným povrchom vlákna a modifikovanou matricou. Práve tieto nezreagované alebo čiastočne zreagované molekuly silanu môžu mať na materiál podobný vplyv ako plastifikátory, a teda posuvajú hodnotu T_g smerom k nižším hodnotám.

Výsledky dynamicko-mechanickej analýzy sú zhrnuté v *Tabuľke 10*.



Obrázok 41: Závislosť dynamického modulu na teplote.



Obrázok 42: Závislosť $\tan \delta$ na teplote.

Tabuľka 10: Hodnoty T_g , dynamického modulu (35 °C) a dynamického modulu (100 °C).

Sada	T_g [°C]	dynamický modul (35 °C) [GPa]	dynamický modul (100 °C) [GPa]
M	92	1,6	0,1
M.B	73	2,4	0,4
M.Su	75	1,8	0,4
M.P	92	1,8	0,2
M.B.Su	76	2,3	0,7
M.B.P	86	2,3	0,5

5 ZÁVER

V diplomovej práci boli skúmané termické, mechanické a viskoelastické vlastnosti kompozitov na báze dimetakrylátovej matrice. V závislosti na konkrétnej sade vzoriek boli do dimetakrylátovej matrice pridané Ba plnivo, krátke sklenené vlákna, krátke PAN vlákna alebo ich kombinácie.

Spočítaný obsah Ba plniva aj sklenených vlákien bol overený termogravimetrickou analýzou, pričom obsah Ba plniva odpovedal teoretickej hodnote a obsah sklenených vlákien sa od nej odlišoval vzhľadom na nehomogenity vo vzorkách.

Samotná matrica a jej vytvrdzovacie charakteristiky boli skúmané diferenčnou kompenzačnou fotokalorimetriou. Bola spočítaná polymeračná rýchlosť, teplo polymerácie a stupeň konverzie. Prítomnosť plniva mala u vopred nevytvrdených vzoriek za následok zníženie maximálnej polymeračnej rýchlosti, stupňa konverzie a taktiež dochádzalo k menšiemu vývinu polymeračného tepla. Dôvodom bol pravdepodobne vznik mezofázy, ktorá znižuje pohyblivosť reťazcov a teda ich schopnosť terminovať. U vopred vytvrdených vzoriek dochádzalo k markantnejšiemu dovytvrdzovávaniu v prípade vzoriek s plnivom, čo sa prejavilo vyššími hodnotami uvoľneného polymeračného tepla, maximálnej polymeračnej rýchlosti a stupňa konverzie. Je to možné zdôvodniť väčšou koncentráciou reaktívnych dvojítých väzieb, ktoré nezreagovali počas prvého vytvrdzovania, ani počas fázy medzi vytvrdzením a analýzou, kedy boli na dennom svetle.

Mechanické vlastnosti vzoriek boli skúmané ohybovou skúškou v trojbodovom usporiadaní. Vyhodnotené boli modul pružnosti, pevnosť a ťažnosť. Prídavok Ba plniva mal za následok výrazné zvýšenie modulu pružnosti vo všetkých sádach, ktoré ho obsahovali. Prídanie krátkych vlákien do kompozitu nemalo výrazný vplyv na modul pružnosti ani na pevnosť, vzhľadom na nehomogenity, zhľuky vlákien vo vzorkách, nedostatočnú adhéziu a v prípade sklenených vlákien aj prítomnosť mezofázy. Prítomnosť anorganickej zložky v kompozite malo za následok zníženie ťažnosti materiálu.

Pre stanovenie lomovej húževnatosti bola použitá ohybová skúška v trojbodovom usporiadaní na vzorkách typu SENB. Hodnota faktoru intenzity napätia K_c bola u všetkých sád približne rovnaká, pretože závisí na iniciácii trhliny a hodnote F_{max} , ktoré boli podobné pre všetky typy materiálov. Výrazný rozdiel sa však prejavil v hodnote rýchlosti uvoľňovania napätia G_c , kedy hlavne prídavok PAN vlákien menil povahu šírenia (propagácie) trhlín. Vysoká hodnota G_c pre PAN vlákna svedčí o ich mimoriadnej schopnosti absorbovať veľké množstvo energie pri šírení trhliny a to aj napriek nedostatočnej adhézii k matrici.

Viskoelastické vlastnosti boli študované dynamicko-mechanickou analýzou. V prípade prítomnosti anorganickej zložky (Ba plnivo, sklenené vlákna) došlo k posunu hodnôt dynamického modulu smerom k vyšším hodnotám. Prítomnosť anorganickej zložky má za následok aj posun maxima píku (T_g) krivky závislosti $\tan \delta$ na teplote smerom k nižším hodnotám. Príčinou môžu byť vzduchové bubliny vo vzorkách a vznik mezofázy, v ktorej sa prítomné nízkomolekulárne látky správajú ako plastifikátory a znižujú hodnotu T_g .

Štúdium krátkovláknových kompozitov môže prispieť k zlepšeniu ich termických, viskoelastických, mechanických vlastností a odolnosti voči lomu, čo sa môže neskôr uplatniť v klinickej praxi.

6 LITERATÚRA

- [1] FREILICH, Martin A. *Fiber-Reinforced Composites in Clinical Dentistry*. Illinois: Quintessence Publishing, 2000. 106 s. ISBN 0-86715-373-3.
- [2] DANDEKAR, Chinmaya R. a Yung C. SHIN. Modeling of machining of composite materials: A review. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2012, vol. 57, s. 102-121.
- [3] BODNÁROVÁ, Lenka. *Kompozitní materiály ve stavebnictví*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2002. 122 s. ISBN 80-214-2266-1
- [4] VRBKA, Jan. *Mechanika kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 94 s.
- [5] JAYARAM, Sreenivasa Hassan. Impingement Of Environmental Factors That Defines A System On Composites Performance. In: *Civil Engineering Portal* [online]. [cit. 2014-03-23]. Dostupné z: <http://www.engineeringcivil.com/impingement-of-environmental-factors-that-defines-a-system-on-composites-performance.html>
- [6] JANCAR, J., K. HYNSTOVA a PAVELKA. Toughening of denture base resin with short deformable fibers. *Composites Science and Technology*. 2009, vol. 69, 3-4, s. 457-462.
- [7] HARRIS, Bryan. *Engineering composite material*. London: The Institute of Materials, 1999. 195 s.
- [8] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-808-6960-296.
- [9] MORELLI, Carolina L., António S. POUZADA a José A. SOUSA. Influence of hybridization of glass fiber and talc on the mechanical performance of polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009-12-15, vol. 114, issue 6, s. 3592-3601
- [10] FU, Shao-Yun, Guanshui XU a MAI. On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2002, vol. 33, issue 4, s. 291-299.
- [11] O'BRIEN, William J. *Dental materials and their selection*. 3rd ed. Chicago: Quintessence Pub. Co., 2002, 418 p. ISBN 08-671-5406-3. http://www.cariouslegion.com/temp_content/Dental%20Materials%20and%20Their%20Selection.pdf
- [12] ANUSAVICE, Kenneth J. *Phillips' Science of Dental Materials*. 11. vyd. St. Louis: Elsevier Science, 2003. ISBN 0-7216-9387-3. http://books.google.cz/books?id=ZtFwJCAiF3wC&pg=PT36&hl=cs&source=gbs_toc_r&cad=3#v=onepage&q&f=false
- [13] MCCABE, J a Angus WALLS. *Applied dental materials*. 9th ed. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2008. ISBN 14-051-3961-7. <http://wiley-vch.e-bookshelf.de/products/reading-epub/product-id/3790364/title/Applied%2BDental%2BMaterials.html>
- [14] MOSZNER, Norbert a Ulrich SALZ. New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*. 2001, vol. 26, issue 4, s. 535-576.
- [15] STANSBURY, J.W a J.M ANTONUCCI. Dimethacrylate monomers with varied fluorine contents and distributions. *Dental Materials*. 1999, vol. 15, issue 3, s. 166-173.

- [16] NICHOLSON, John W. Polyacid-modified composite resins (“compomers”) and their use in clinical dentistry. *Dental Materials*. 2007, vol. 23, issue 5, s. 615-622.
- [17] CAVALCANTE, Larissa Maria, Luis Felipe Jochims SCHNEIDER, Mohammad HAMMAD, David C. WATTS a Nick SILIKAS. Degradation resistance of ormocer- and dimethacrylate-based matrices with different filler contents. *Journal of Dentistry*. 2012, vol. 40, issue 1, s. 86-90.
- [18] CONDE, M.C.M., C.H. ZANCHI, S.A. RODRIGUES-JUNIOR, N.L.V. CARREÑO, F.A. OGLIARI a PIVA. Nanofiller loading level: Influence on selected properties of an adhesive resin. *Journal of Dentistry*. 2009, vol. 37, issue 5, s. 331-335
- [19] GARCÍA, Adela Hervás. *Composite resins. A review of the materials and clinical indications*. Valencia, 2006. Lecturers in Dental Pathology and Therapeutics. Cardenal Herrera-CEU
- [20] GEURTSSEN, W., G. LEYHAUSEN a F. GARCIA-GODOY. Effect of storage media on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid-modified composite resins (“compomers”). *Dental Materials*. 1999, vol. 15, issue 3, s. 196-201.
- [21] SHAHID, S., U. HASSAN, R.W. BILLINGTON, R.G. HILL a P. ANDERSON. Glass ionomer cements: Effect of strontium substitution on esthetics, radiopacity and fluoride release. *Dental Materials*. 2014, vol. 30, issue 3, s. 308-313.
- [22] BILLINGTON, R.W., J.A. WILLIAMS a G.J. PEARSON. Ion processes in glass ionomer cements. *Journal of Dentistry*. 2006, vol. 34, issue 8, s. 544-555.
- [23] MOREAU, Jennifer L. a Hockin H.K. XU. Fluoride releasing restorative materials: Effects of pH on mechanical properties and ion release. *Dental Materials*. 2010, vol. 26, issue 11, e227-e235.
- [24] PARK, M.S., E.D. EANES, J.M. ANTONUCCI a D. SKRTIC. Mechanical properties of bioactive amorphous calcium phosphate/methacrylate composites. *Dental Materials*. 1998, vol. 14, issue 2, s. 137-141.
- [25] CONDON, J.R. a FERRACANE. Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles. *Dental Materials*. 1998, vol. 14, issue 4, s. 256-260
- [26] LIU, CF. Constant-volume polymerization of composites by addition of ammonia-modified montmorillonite. *American Journal of Dentistry*. 1990, vol. 3, issue 2, s. 44-50.
- [27] HARA, Anderson Takeo, Mônica Campos SERRA a Antonio Luiz RODRIGUES JR. Radiopacity of Glass-Ionomer/Composite Resin Hybrid Materials. *Brazilian Dental Journal*. 2001, vol. 12, issue 2, s. 85-89.
- [28] MITRA, S.B. Nanoparticles for Dental Materials: Synthesis, Analysis, and Applications. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*. Elsevier, 2012, s. 15-33.
- [29] ATAI, Mohammad, Ayoub PAHLAVAN a Niloofar MOIN. Nano-porous thermally sintered nano silica as novel fillers for dental composites. *Dental Materials*. 2012, vol. 28, issue 2, s. 133-145.
- [30] BINDU, M.G., Bhabani K. SATAPATHY, Harjeet S. JAGGI a Alok R. RAY. Size-scale effects of silica on Bis-GMA/TEGDMA based nanohybrid dental restorative composites. *Composites Part B: Engineering*. 2013, vol. 53, s. 92-102.
- [31] GAROUSHI, Sufyan, Pekka K. VALLITTU, David C. WATTS a Lippo V.J. LASSILA. Effect of nanofiller fractions and temperature on polymerization shrinkage on glass fiber reinforced filling material. *Dental Materials*. 2008, vol. 24, issue 5, s. 606-610.

- [32] XU, H.H.K, G.E SCHUMACHER, F.C EICHMILLER, R.C PETERSON, J.M ANTONUCCI a H.J MUELLER. Continuous-fiber preform reinforcement of dental resin composite restorations. *Dental Materials*. 2003, vol. 19, issue 6, s. 523-530.
- [33] LONNROTH, Nadja, Christopher L. MUHLSTEIN, Carlo PANTANO a Yuanzheng YUE. Nanoindentation of glass wool fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, vol. 354, issue 32, s. 3887-3895.
- [34] BENCOMO-CISNEROS, J.A., A. TEJEDA-OCHOA, J.A. GARCÍA-ESTRADA, C.A. HERRERA-RAMÍREZ, A. HURTADO-MACÍAS, R. MARTÍNEZ-SÁNCHEZ a J.M. HERRERA-RAMÍREZ. Characterization of Kevlar-29 fibers by tensile tests and nanoindentation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012, vol. 536, S456-S459
- [35] MAKSIMKIN, Aleksey, Sergey KALOSHKIN, Mikhail ZADOROZHNYI a Victor TCHERDYNTSEV. Comparison of shape memory effect in UHMWPE for bulk and fiber state. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 586, S214-S217.
- [36] ZHENG, Zhen, Xiancong HUANG, Yan LI, Nianci YANG, Xinling WANG a Meiwu SHI. Influence factors of internal structure and interfacial compatibility of UHMWPE fiber/SEBS resin composites: Processing parameters, structure of fiber and nature of resin. *Composites Part B: Engineering*. 2012, vol. 43, issue 3, s. 1538-1544.
- [37] BAHL, O.P. a K.D. KUNDRA. Structure of PAN fibres and its relationship to resulting carbon fibre properties. *Fibre Science and Technology*. 1981, vol. 15, issue 2, s. 147-151.
- [38] DENG, Zong Cai a Hong-Liang DENG, Jian-Hu LI, Guo-Dong LIU. *Key Engineering Materials*. 2006, vols. 302-303, s. 572-583
- [39] Ricem MC Fibre. SINTHAWEE THAI-LAOS CO.,Ltd. *STL: Construction Supplements, Building materials, Construction Materials, Decorations of Construction, Metal Items, Cement, Steel, Wiremesh* [online]. [cit. 2014-03-12]. Dostupné z: <http://stl.co.th/images/product/Admixture/Underground%20Construction/Shotcrete/Ricem%20MC%20Fibre.pdf>
- [40] YUSOF, N. a A.F. ISMAIL. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012, vol. 93, s. 1-13.
- [41] CHUKOV, D.I., A.A. STEPASHKIN, M.V. GORSHENKOV, V.V. TCHERDYNTSEV a S.D. KALOSHKIN. Surface modification of carbon fibers and its effect on the fiber–matrix interaction of UHMWPE based composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 586, S459-S463.
- [42] LUNG, Christie Ying Kei a Jukka Pekka MATINLINNA. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dental Materials*. 2012, vol. 28, issue 5, s. 467-477.
- [43] MATINLINNA, J.P., L.V.J. LASSILA a P.K. VALLITTU. The effect of three silane coupling agents and their blends with a cross-linker silane on bonding a Bis-GMA resin to silicized titanium (a novel silane system). *Journal of Dentistry*. 2006, vol. 34, issue 10, s. 740-746.
- [44] MOON, Jeong Ho, Yong Gun SHUL, Sun Yeong HONG, Yeong Sae CHOI a Hyeng Tae KIM. A study on UV-curable adhesives for optical pick-up: II. Silane coupling agent effect. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2005, vol. 25, issue 6, s. 534-542.

- [45] MATINLINNA, Jukka P., Lippo V.J. LASSILA a Pekka K. VALLITTU. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium. *Dental Materials*. 2007, vol. 23, issue 9, s. 1173-1180.
- [46] MCDONOUGH, Walter G., Joseph M. ANTONUCCI a Joy P. DUNKERS. Interfacial shear strengths of dental resin-glass fibers by the microbond test. *Dental Materials*. 2001, vol. 17, issue 6, s. 492-498.
- [47] NIHEI, Tomotaro, Alp DABANOGLU, Toshio TERANAKA, Shigeaki KURATA, Katsura OHASHI, Yukishige KONDO, Norio YOSHINO, Reinhard HICKEL a Karl-Heinz KUNZELMANN. Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents. *Dental Materials*. 2008, vol. 24, issue 6, s. 760-764.
- [48] DEBNATH, Subir, Stephanie L WUNDER, John I MCCOOL a George R BARAN. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dental Materials*. 2003, vol. 19, issue 5, s. 441-448.
- [49] LEE, Jun Yeob. Relationship between the chemical nature of silanes and device performance of polymer light emitting diodes. *Thin Solid Films*. 2006, vol. 515, issue 4, s. 2705-2708.
- [50] SHIMOE, S., N. TANOUE, H. YANAGIDA, M. ATSUTA, H. KOIZUMI a H. MATSUMURA. Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2004, vol. 31, issue 7, s. 689-694.
- [51] ANDERSON, T. L., Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2005. 3rd ed. ISBN 978-1-4200-5821-5
- [52] AKKAY, M. Fracture mechanics properties. In Handbook of polymer testing – physical methods. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. vol. 22, pp. 533-588. ISBN 0-8247-0171-2
- [53] D 5045-99. *Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials*. Pennsylvania: American Society for Testing and Materials (ASTM).
- [54] JANČÁR, Josef a Eva NEZBEDOVÁ, Základy lomové mechaniky plastů. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. ISBN 978-80-214-3453-0
- [55] ALVAREZ, M, N DAVIDENKO a R GARCÍA. Kinetic study of the photopolymerization of a bisphenol-A–bis(glycidylmethacrylate)/ triethyleneglycol dimethacrylate system in hydroxyapatite-filled composites. *Polymer International*. 1999, vol. 48, issue 8, s. 699-704

7 ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

TGA	termogravimetrická analýza
DPC	diferenčná kompenzačná fotokalorimetria
DMA	dynamicko – mechanická analýza
SEM	rastróvacia elektrónová mikroskopia
CLSM	konfokálna laserová mikroskopia
EDS	energo-disperzná spektroskopia
FRC	vláknové kompozity (fiber reinforced composites)
RoM	zmiešavacie pravidlo (rule of mixture)
LAA	prístup analógie s laminátom (laminata analogy approach)
Bis-GMA	2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-metakryloyloxypropyl)fenyl]propan
TEGDMA	trietyléneglykol dimetakrylát
D ₃ MA	dodekandiol dimetakrylát
UDMA	1,6-bis-[2-metakryloyloxyetoxycarbonylamino]-2,4,4-trimetylhexan
EBPDMA	etoxylovaný Bis-GMA
ACP	amorfný fosforečnan vápenatý
UHMWPE	vysokomolekulárny polyetylén
PAN	polyakrylonitril
IPTES	(3-izokyanatopropyl)-triethoxysilan
MPS	3-metakryloxypropyltrimethoxysilan
MDTMS	10-metakryloxydeciltrimethoxysilan
GPS	glycidometoxysilan
CQ	camphorquinon
DMAEMA	2-(dimetylamino)etyl metakrylát
SENB	single-edge notched bending
CTOD	otvorenie na čele trhliny (crack tip opening displacement)

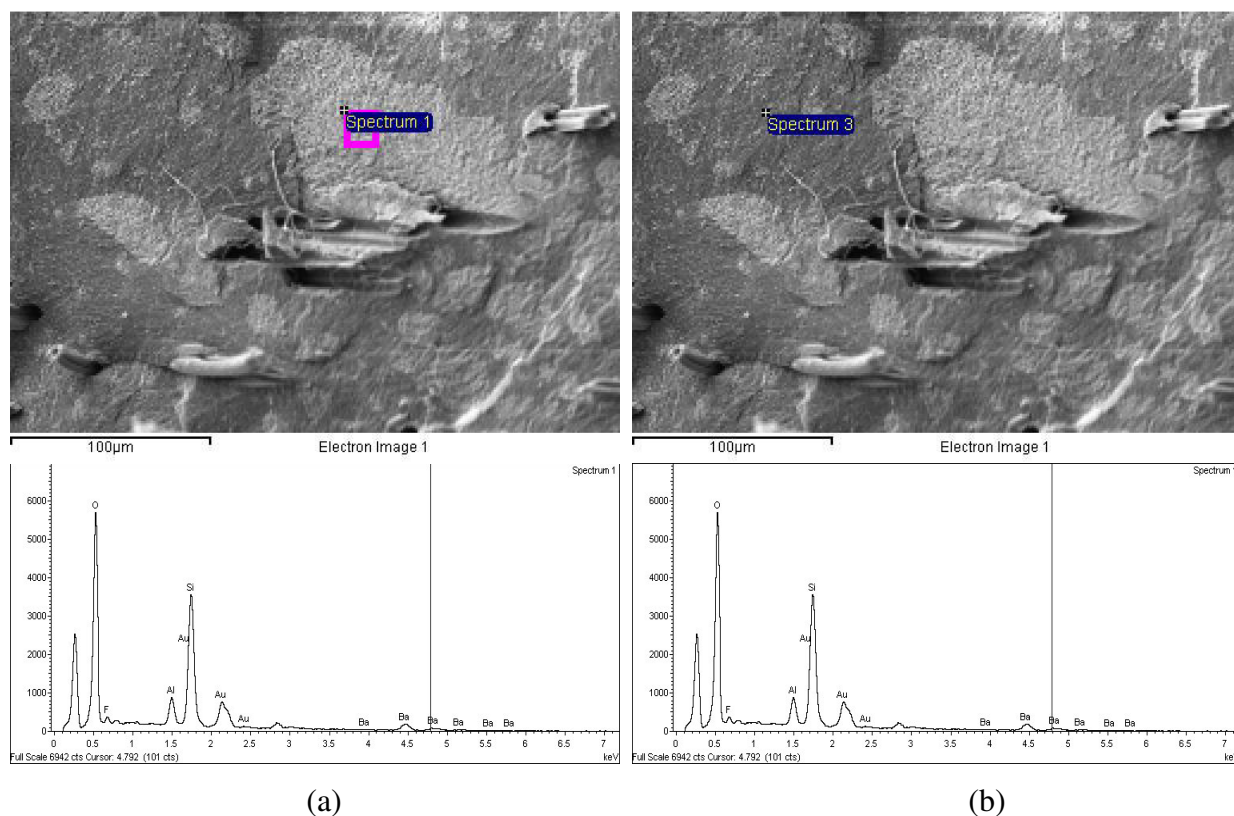
l_c	kritická dĺžka vlákna
K_c	kritický faktor intenzity napätia
G_c	kritická rýchlosť uvoľňovania elastickej energie
T_g	teplota skelného prechodu
ν	Poissonovo číslo
F_{max}	maximálna sila
d	priemer vlákna
h	hrúbka vzorky
b	šírka vzorky
$f(x)$	geometrický faktor
U	rázová energia
Φ	energetický kalibračný faktor
σ_{ft}	ťahové napätie vo vlákne
τ	šmyková pevnosť rozhrania
E	modul pružnosti
μ	šmykový modul
Δa	prírastok trhliny
σ_{YS}	medza pevnosti

L	rozpätie podpier
q	tepelný tok
ΔH	teplo polymerácie
ΔQ_t	teoretické teplo polymerácie pri 100% konverzii
ΔQ_0	teplo polymerácie metakrylátu
n	látkové množstvo
m	hmotnosť vzorky
ΔQ	namerané teplo polymerácie
R_p	polymeračná rýchlosť

8 PRÍLOHY

8.1 EDS analýza lomovej plochy

Na overenie chemického zloženia aglomerátov bola použitá EDS analýza. *Obrázok 43* zobrazuje oblasti, na ktorých bola analýza vykonaná. Chemické zloženie použitého Ba plniva, oblasti Spektra 1 a oblasti Spektra 3 je zhrnuté v *Tabuľke 12*. V oblasti Spektra 1 bola preukázaná zvýšená koncentrácia bárya, kremíka a hliníka.



Obrázok 43: EDS spektrum lomovej plochy vzorky zo sady M.B.P.

Tabuľka 11: EDS analýza oblastí Spektra 1 a Spektra 3 a zloženie použitého Ba plniva.

Prvok	EDS analýza		Zloženie Ba plniva	
	Spektrum 1 [% hm.]	Spektrum 3 [% hm.]	Zlúčenina	[% hm.]
C	50,09	83,37	SiO ₂	55
O	4,33	5,78	BaO	25
Al	3,75	1,26	B ₂ O ₃	10
Si	21,52	9,60	Al ₂ O ₃	10
Ba	20,31	-		